RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 dicembre 1910.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sulla distribuzione dell'elettricità in equilibrio nei conduttori.* Nota del Corrispondente E. Almansi.

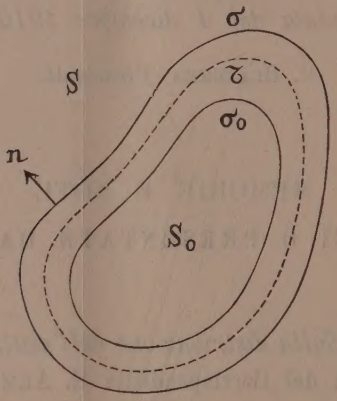
1. Nella Elettrostatica si presenta, fin dal principio, il problema di distribuire una massa M sopra una superficie chiusa σ in modo che la forza F risulti nulla in tutti i punti dello spazio interno.

Prendiamo in esame quest'altro problema: *Distribuire sulla superficie* σ *la massa* M *in modo che nello spazio* S_0 *limitato da una superficie chiusa* σ_0 *contenuta entro* σ, *vicina a* σ *quanto si voglia, ma non avente con essa punti a comune, la forza* F *non superi in grandezza un numero assegnato* ε *piccolo ad arbitrio.*

Il prendere in esame questo secondo problema — che ammette, come vedremo, una risoluzione molto semplice — è giustificato dal fatto che se consideriamo σ come la superficie di un conduttore, noi non potremo, nella pratica, eseguire delle esperienze in *tutto* lo spazio racchiuso da σ, ma solo in una parte S_0 limitata da una superficie σ_0, distinta da σ, che rappresenterà la superficie interna del conduttore. E inoltre, quand'anche si faccia uso di uno strumento così sensibile da avvertire l'esistenza di forze elettriche estremamente piccole, se esso non ci rivela, in nessun punto di S_0, l'esistenza di una forza, a rigore noi potremo concludere soltanto che in questo spazio non esistono forze di tale intensità da esercitare un'azione sensibile sullo strumento che adoperiamo.

La risoluzione del secondo problema è insomma sufficiente a provare che i resultati dell'esperienza sono in accordo colla teoria, in quanto da essa risulta la possibilità di una distribuzione della massa M sulla superficie σ, la quale, nello spazio S_0 in cui possiamo sperimentare, dà luogo a forze che non raggiungono il grado di sensibilità, comunque prossimo a zero, dello strumento adoperato.

2. Sia τ una superficie chiusa, compresa fra σ e σ_0, che non abbia nessun punto a comune nè con σ_0 nè con σ. E rappresenti φ il potenziale di una massa uguale ad M, comunque distribuita sulla superficie τ.



Detta n, in un punto qualunque di σ, la normale esterna, poniamo:

$$h = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial n}; \tag{1}$$

e immaginiamo una massa, il cui potenziale diremo U, distribuita sulla superficie σ con densità h. Questa massa $\int_\sigma h d\sigma$ è uguale ad M: ciò si riconosce dalla formula precedente, osservando che φ è il potenziale di una massa M distribuita sulla superficie τ contenuta entro σ.

Sia Q il punto (o *un* punto) di τ in cui il potenziale U assume, su questa superficie, il valore *massimo*; Q' il punto, o un punto, di τ in cui U assume il valore *minimo*. Notiamo che se U fosse costante su tutta la superficie τ, esso sarebbe costante anche nello spazio interno, anzi in tutto lo spazio limitato da σ, in cui U è una funzione regolare armonica; e colla distribuzione di densità h avremmo senz'altro risoluto il primo dei due problemi enunciati.

Dal potenziale φ passeremo al potenziale φ_1 ponendo:

$$\varphi_1 = \varphi - ap, \tag{2}$$

ove a denota una costante, di cui stabiliremo più avanti il valore, e p il potenziale di due masse $+1$ e -1, situate nei punti Q e Q′ di τ. Anche φ_1 è il potenziale di una massa uguale ad M distribuita sopra τ: precisamente della massa M a cui è dovuto il potenziale φ, e di due masse uguali e contrarie, $-a$ e $+a$.

Come da φ siamo passati a φ_1, così da φ_1 passeremo successivamente ai potenziali $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_i, \dots$, ponendo in generale $\varphi_{i+1} = \varphi_i - a_i p_i$, ove a_i è pure una costante, e p_i il potenziale di due masse $+1$ e -1 situate in due punti Q_i e Q_i' di τ in cui sia rispettivamente massimo e minimo il potenziale U_i dovuto alla massa M distribuita sulla sup. σ con densità

$$h_i = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \varphi_i}{\partial n}.$$

Noi dimostreremo che, attribuiti valori convenienti alle costanti a, a_1, $a_2, \dots$, per un valore abbastanza grande di i h_i rappresenta la densità relativa ad una distribuzione della massa M, che soddisfa alla condizione richiesta; che, cioè, dà luogo nello spazio S_0 ad una forza la cui grandezza è in ogni punto, inferiore od uguale ad ε.

3. Poniamo

$$A = \int_S \Delta\varphi \, dS,$$

ove $\Delta\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2$, ed S denota lo spazio esterno rispetto a σ (superficie del conduttore). In modo analogo definiamo A_1, A_2, ecc.

Dalla formula (2) si ha:

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi - 2a\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial p}{\partial z}\right) + a^2\Delta p;$$

quindi, posto

$$(3) \qquad B = \int_S \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial p}{\partial z}\right) dS, \quad C = \int_S \Delta p \, dS,$$

sarà:

$$A_1 = A - 2aB + a^2C,$$

o più semplicemente:

$$(4) \qquad A_1 = A - \alpha,$$

essendo

$$\alpha = 2aB - a^2C.$$

Ora fissiamo il valore della costante a: prendiamo $a = \frac{B}{C}$. Avremo:

$$(5) \qquad \alpha = \frac{B^2}{C}.$$

Si noti che non può essere $C = 0$; giacchè, per la seconda delle formule (3), e per l'annullarsi di p all'infinito, dovrebbe essere $p = 0$ in tutti i punti dello spazio S, mentre p è certo diverso da zero in qualunque punto non equidistante dai due punti Q e Q′ in cui si trovano le masse $+1$ e -1 di cui p è il potenziale.

Gl'integrali estesi allo spazio S che rappresentano B e C possiamo trasformarli in integrali estesi alla superficie σ. Sarà:

$$(6) \qquad B = -\int_\sigma p \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma, \quad C = -\int_\sigma p \frac{\partial p}{\partial n} d\sigma .$$

Esaminiamo la quantità B. Tenendo conto della formula (1) abbiamo:

$$B = 4\pi \int_\sigma ph \, d\sigma .$$

Diciamo r ed r' le distanze di un punto qualunque P di σ dai punti Q e Q′ di τ, ossia dalle masse $+1$ e -1 a cui è dovuto il potenziale p. Sarà:

$$(7) \qquad p = \frac{1}{r} - \frac{1}{r'},$$

e perciò

$$B = 4\pi \int_\sigma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right) h d\sigma = 4\pi \left\{ \int_\sigma \frac{h}{r} d\sigma - \int_\sigma \frac{h}{r'} d\sigma \right\}.$$

Ma la quantità dentro parentesi non è altro che la differenza fra i valori che assume nei punti Q e Q′ il potenziale dovuto alla massa M distribuita con densità h sulla superficie σ. Chiamando D questa differenza *fra il massimo e il minimo valore di* U *sopra* τ (§ 2) avremo: $B = 4\pi D$. E la formula (5) potrà scriversi:

$$(8) \qquad \alpha = 16\pi^2 \frac{D^2}{C} .$$

Aggiungiamo un'osservazione sul valore della quantità C, che è rappresentata mediante un integrale esteso a σ dalla seconda delle formule (6); il valore di p, in un punto qualunque P di σ, è dato dalla (7). Poichè la superficie σ, e la superficie τ ove si trovano le due masse $+1$ e -1, di cui p è il potenziale, non hanno punti a comune, esisterà un limite superiore finito dei valori assoluti di p, e così pure un limite superiore finito dei valori assoluti di $\frac{\partial p}{\partial n}$, per qualunque posizione del punto P sopra σ, e delle due masse $+1$ e -1 sopra τ; quindi ancora un limite superiore finito L dei valori che può assumere la quantità positiva C.

Per la formula (8), che possiamo scrivere $D^2 = \frac{C}{16\pi^2}\alpha$, e per essere $C \leqq L$, sarà:

$$D^2 \leqq \frac{L}{16\pi^2}\alpha .$$

Parimente avremo:

$$D_i^2 \leqq \frac{L}{16\pi^2}\alpha_i , \qquad (i = 1, 2, \ldots) \tag{9}$$

ove D_i rappresenta la differenza fra il massimo e il minimo valore che assume sopra τ il potenziale U_i, α_i la differenza fra la quantità A_i ed A_{i+1}.

4. Dalle cose dette segue immediatamente la risoluzione del problema. Le quantità α_i, come la α che è data dalla formula (5), son tutte positive o nulle; quindi per la formula generale $A_{i+1} = A_i - \alpha_i$, analoga alla (4), sarà $A_{i+1} \leqq A_i$. Ma le quantità A_i sono essenzialmente positive: col crecere di i esse dovranno dunque tendere verso un limite determinato. E le loro differenze α_i dovranno tendere a *zero*. Per la formula (9) sarà pure:

$$\lim_{i=\infty} D_i = 0 .$$

Ora D_i rappresenta la differenza fra il massimo e il minimo valore di U_i sopra τ; quindi anche la differenza fra il massimo e il minimo valore di U_i nell'intero spazio T limitato da τ. Dunque, col crescere di i, tenderà a zero la differenza fra i valori di U_i in due punti qualunque di τ. Diciamo K_i il valore di U_i in un punto fisso di T, e poniamo $U_i = K_i + u_i$. Col crescere di i, u_i tenderà uniformemente a zero in tutto lo spazio T.

Diciamo ϱ la minima distanza fra la superficie τ e la superficie σ_0 (superficie interna del conduttore). E sia P_0 un punto qualunque dello spazio S_0 limitato da σ_0. Noi potremo considerare P_0 come centro di una sfera di raggio ϱ tutta contenuta entro T. I valori della funzione regolare armonica u_i, e delle sue derivate $\frac{\partial u_i}{\partial x}$, ecc., in un punto qualunque della sfera, in particolare nel centro P_0, si sanno esprimere mediante i valori che assume u_i, sulla superficie. Col tendere di questi a zero, tendono anche a zero, nel punto P_0, le derivate di u_i, ossia le derivate di U_i, che rappresentano, a meno del segno, le componenti della forza dovuta alla massa M distribuita sulla superficie σ con densità h_i. Si dovrà dunque arrivare ad un valore di i per il quale la grandezza della forza non supera, in nessun punto di S_0, un numero assegnato ε, piccolo ad arbitrio.

Così il problema è risolto.

Un procedimento perfettamente analogo può applicarsi al caso generale di quanti conduttori si voglia, carichi di date masse, e posti in presenza di masse esterne, fisse.

Matematica. — *Sulla funzione potenziale di spazio corrispondente ad una assegnata azione esterna.* Nota del Corrispondente G. Lauricella.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cinematica. — *La trajettoria caratteristica del fenomeno di Zeeman.* Nota del Corrisp. A. Garbasso.

1. In una Nota, che fu pubblicata in questi Rendiconti [1], ho studiato la trajettoria di un elettrone, oscillante da principio lungo un segmento di retta, e sollecitato poi da un campo magnetico uniforme.

Facevo vedere che tale trajettoria si projetta nel piano normale alle linee di forza secondo la curva che Guido Grandi chiamò Rodonea [2], mentre giace sopra un cono circolare, con l'asse nella direzione delle dette linee.

Non è difficile generalizzare codesti risultati, nell'ipotesi che il primo moto non perturbato sia ellittico invece che rettilineo.

2. Se si assumono tre assi ortogonali (x, y, z) e l'ultimo si rivolge nella direzione del campo, si può scrivere, con piena generalità

$$(1)\qquad \begin{cases} x = c_1 \cos 2\pi(n - n')t + c_2 \cos 2\pi(n + n')t, \\ y = c_1 \sin 2\pi(n - n')t - c_2 \sin 2\pi(n + n')t, \\ z = c_3 \sin(2\pi n t + \gamma), \end{cases}$$

essendo le c_1, c_2, c_3, n, n' e γ sei costanti.

Ponendo

$$(2)\qquad \begin{cases} 2\pi(n - n') = r, \\ 2\pi(n + n') = s, \end{cases}$$

viene subito

$$\begin{cases} x = c_1 \cos rt + c_2 \cos st, \\ y = c_1 \sin rt - c_2 \sin st, \end{cases}$$

e da queste

$$\begin{cases} x + iy = c_1 e^{irt} + c_2 e^{-ist}, \\ x - iy = c_1 e^{-irt} + c_2 e^{ist}, \end{cases}$$

[1] A. Garbasso, *Alcune trajettorie d'elettroni*, Rend. R. Accademia dei Lincei, (5), XVIII, 1° sem., 583, 1909.

[2] Almeno per certi valori particolari del campo.

e in coordinate polari

$$\begin{cases} \varrho e^{i\vartheta} = c_1 e^{irt} + c_2 e^{-ist}, \\ \varrho e^{-i\vartheta} = c_1 e^{-irt} + c_2 e^{ist}, \end{cases}$$

e con le posizioni

$$(3) \qquad \begin{cases} e^{irt} = u, \\ e^{-ist} = v, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varrho e^{i\vartheta} = c_1 u + c_2 v, \\ \varrho e^{-i\vartheta} = \dfrac{c_1}{u} + \dfrac{c_2}{v}. \end{cases}$$

Si ricava di qui

$$(4) \qquad \begin{cases} u = \dfrac{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2 \pm i\sqrt{4c_1^2\varrho^2 - (\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2)^2}}{2c_1\varrho e^{-i\vartheta}}, \\ v = \dfrac{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2 \mp i\sqrt{4c_2^2\varrho^2 - (\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2)^2}}{2c_2\varrho e^{-i\vartheta}}; \end{cases}$$

nelle quali formole il segno superiore corrisponde al superiore, e l'inferiore all'inferiore.

Per andare innanzi osserviamo intanto che è identicamente

$$4c_1^2\varrho^2 - (\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2)^2 = 4c_2^2\varrho^2 - (\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2)^2,$$

chiamiamo R^2 il valore comune di queste espressioni, e dalle (3) ricaveremo subito

$$\left(\frac{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2 - iR}{2c_1\varrho e^{-i\vartheta}}\right)^{-s} = \left(\frac{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2 + iR}{2c_2\varrho e^{-i\vartheta}}\right)^{r},$$

vale a dire

$$(5) \qquad \left(\frac{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2 - iR}{2c_1\varrho}\right)^{-s} = \left(\frac{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2 + iR}{2c_2\varrho}\right)^{r} \cdot e^{i(s+r)\vartheta},$$

che è l'equazione della trajettoria projettata sul piano (x, y) (1).

Questa vogliamo ora liberare dagli immaginarii. Notiamo all'uopo che

$$\operatorname{mod}\frac{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2 - iR}{2c_1\varrho} = \operatorname{mod}\frac{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2 + iR}{2c_2\varrho} = 1;$$

si può dunque porre

$$\begin{cases} \dfrac{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2 - iR}{2c_1\varrho} = e^{-i\varphi}, \\ \dfrac{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2 + iR}{2c_2\varrho} = e^{i\psi}, \end{cases}$$

con

$$(6) \qquad \begin{cases} \varphi = \operatorname{artg}\dfrac{R}{\varrho^2 + c_1^2 - c_2^2} = \operatorname{artg}\alpha, \\ \psi = \operatorname{artg}\dfrac{R}{\varrho^2 - c_1^2 + c_2^2} = \operatorname{artg}\beta, \end{cases}$$

(1) Si è adottato nelle (4) il segno superiore, è facile vedere che l'altra scelta non darebbe un risultato sostanzialmente diverso.

e la (5) prenderà la forma

$$e^{is\varphi} = e^{ir\psi} \cdot e^{i(s+r)\vartheta},$$

dalla quale risulta

$$s\varphi - r\psi = (s + r)\,\theta,$$

o, per le (6),

$$s \operatorname{artg}\alpha - r \operatorname{artg}\beta = (s + r)\,\theta,$$

o ancora

$$s' \operatorname{artg}\alpha - r' \operatorname{artg}\beta = (s' + r')\,\theta, \tag{7}$$

essendo

$$\begin{cases} 2\pi r' = r, \\ 2\pi s' = s, \end{cases}$$

vale a dire, per le (2),

$$\begin{cases} r' = n - n', \\ s' = n + n'. \end{cases}$$

Se il rapporto n/n' è un numero razionale, r' e s' si possono considerare come interi, e allora è lecito scrivere

$$\begin{cases} \operatorname{tg}(s' \operatorname{artg}\alpha) = \dfrac{s'\alpha - \binom{s'}{3}\alpha^3 + \binom{s'}{5}\alpha^5 - \cdots}{1 - \binom{s'}{2}\alpha^2 + \binom{s'}{4}\alpha_4 - \cdots} = \mathrm{A}, \\ \operatorname{tg}(r' \operatorname{artg}\beta) = \dfrac{r'\beta - \binom{r'}{3}\beta^3 + \binom{r'}{5}\beta^5 - \cdots}{1 - \binom{r'}{2}\beta^3 + \binom{r'}{4}\beta^4 - \cdots} = \mathrm{B}, \end{cases}$$

ritenendo che nelle espressioni di A e B numeratori e denominatori siano polinomii.

Con questo la (7) diventa

$$\operatorname{artg}\mathrm{A} - \operatorname{artg}\mathrm{B} = (s' + r')\,\theta,$$

ossia

$$\frac{\mathrm{A} - \mathrm{B}}{1 + \mathrm{AB}} = \operatorname{tg}(s' + r')\,\theta = \operatorname{tg} 2n\theta, \tag{8}$$

la quale ultima risolve il problema.

3. Finora abbiamo studiato, anzichè la trajettoria vera, la sua projezione sul piano normale alla linea di forza.

Se si tien conto ancora della componente

$$z = c_3 \sin(2\pi n t + \gamma) \tag{9}$$

le foglie della curva (8) si deformano o vengono ad adagiarsi sopra una

superficie, la cui equazione si ottiene eliminando il tempo fra la (9) e la

$$\varrho^2 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2\cos 4\pi nt, \tag{10}$$

conseguenza immediata delle prime due fra le (1).

Poniamo per brevità

$$2\pi nt = \tau,$$

e avremo

$$\begin{cases} \varrho^2 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2\cos 2\tau, \\ z = c_3\sin(\tau+\gamma), \end{cases}$$

ossia

$$\begin{cases} c_1c_2(e^{2i\tau} + e^{-2i\tau}) = \varrho^2 - (c_1^2 + c_2^2), \\ c_3^2(e^{2i\gamma}\cdot e^{2i\tau} + e^{-2i\gamma}\cdot e^{-2i\tau}) = 2(c_3^2 - 2z^2), \end{cases}$$

e quindi

$$e^{2i\tau} = \frac{\begin{vmatrix} \varrho^2 - (c_1^2+c_2^2) & c_1c_2 \\ 2(c_3^2 - 2z^2) & c_3^2 e^{-2i\gamma} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} c_1c_2 & c_1c_2 \\ c_3^2 e^{2i\gamma} & c_3^2 e^{-2i\gamma} \end{vmatrix}},$$

$$e^{-2i\tau} = \frac{\begin{vmatrix} c_1c_2 & \varrho^2 - (c_1^2+c_2^2) \\ c_3^2 e^{2i\gamma} & 2(c_3^2 - 2z^2) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} c_1c_2 & c_1c_2 \\ c_3^2 e^{2i\gamma} & c_3^2 e^{-2i\gamma} \end{vmatrix}},$$

e moltiplicando membro a membro

$$\begin{vmatrix} c_1c_2 & c_1c_2 \\ c_3^2 e^{2i\gamma} & c_3^2 e^{-2i\gamma} \end{vmatrix}^2 =$$

$$\begin{vmatrix} \varrho^2 - (c_1^2+c_2^2) & c_1c_2 \\ 2(c_3^2 - 2r^2) & c_3^2 e^{-2i\gamma} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_1c_2 & \varrho^2 - (c_1^2+c_2^2) \\ c_3^2 e^{2i\gamma} & 2(c_3^2 - 2z^2) \end{vmatrix},$$

che è appunto l'equazione cercata.

Svolgendo e riducendo si trova

$$4c_1^2c_2^2c_3^4\sin^2 2\gamma = c_3^4[\varrho^2 - (c_1^2+c_2^2)]^2 + 4c_1^2c_2^2(c_3^2 - 2z^2)^2 - 4c_1c_2c_3^2[\varrho^2 - (c_1^2+c_2^2)](c_3^2 - 2z^2)\cos 2\gamma. \tag{11}$$

La superficie (11) è in generale di quarto ordine.

In casi particolari assume però delle forme ancora più semplici. Facendo

$$\gamma = \begin{cases} 0 \\ \dfrac{\pi}{2}, \end{cases}$$

risulta infatti

$$c_3^2\varrho^2 \mp 4c_1c_2z^2 = c_3^2(c_1 \mp c_2)^2.$$

Al segno superiore corrisponde un ellissoide di rivoluzione (intorno all'asse z), all'inferiore un iperboloide ad una falda, pure di rivoluzione (intorno al medesimo asse).

4. Nel caso particolare delle vibrazioni rettilinee si ritrovano naturalmente i risultati ottenuti nella Nota citata da principio.

Matematica. — *Sull'operatore di Laplace per le omografie vettoriali.* Nota di C. BURALI-FORTI, presentata dal Socio LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Matematica. — *Sulla trasformazione e sulla riduzione dei sistemi Hamiltoniani.* Nota di PIETRO BURGATTI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

1. Sia dato il sistema Hamiltoniano

$$(1) \qquad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2 \dots n).$$

Introducendo le nuove variabili ξ_i e η_i legate alle q e p dalle relazioni (1)

$$(0) \qquad \xi_i = \xi_i(q\,;p) \qquad \eta_i = \eta_i(q\,;p) \qquad (i = 1, 2 \dots n),$$

il sistema (1) si trasforma in un altro, che in massima non ha più la forma Hamiltoniana. Affinchè la forma Hamiltoniana sia conservata nel sistema trasformato è necessario e basta che le (0) soddisfino alla condizione

$$(2) \qquad \sum_i (\eta_i d\xi_i - p_i dq_i) = dV,$$

o alla sua equivalente

$$(2') \qquad \sum_i (\eta_i d\xi_i + q_i dp_i) = dW.$$

Quando questo avviene, diremo per brevità che le (0) rappresentano una *trasformazione canonica.*

Supponiamo che $\eta_n = \text{cost}$ sia un integrale del sistema (1). Allora è noto che il sistema trasformato mediante le (0) si riduce a $2n - 1$ equazioni; giacchè l'ennesima sarebbe semplicemente $\frac{d\eta_n}{dt} = 0$. Ma se quella trasformazione è canonica, il sistema trasformato si riduce ad un sistema con $2n - 2$ equazioni. Invero, indicando con H' la trasformata di H, si ottiene

$$\frac{\partial H'}{\partial \xi_n} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \xi_n} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \xi_n} \right).$$

Ma, essendo per le (2) e (2')

$$\frac{\partial q_i}{\partial \xi_n} = \frac{\partial \eta_n}{\partial p_i} \quad , \quad \frac{\partial p_i}{\partial \xi_n} = -\frac{\partial \eta_n}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2 \dots n),$$

(1) Userò in generale la forma abbreviata $\varphi(x\,;y)$ in luogo di $\varphi(x_1 x_2 \dots x_n\,,\, y_1 y_2 \dots y_n)$.

risulta

$$\frac{\partial H'}{\partial \xi_n} = 0;$$

giacchè, per ipotesi, $\eta_n = \text{cost}$ è un integrale.

Dunque il sistema trasformato diventa

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial \eta_i} \quad , \quad \frac{d\eta_i}{dt} = -\frac{\partial H'}{\partial \xi_i} \qquad (i = 1, 2 \ldots n-1)$$

$$\frac{d\xi_n}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial \eta_n} \quad , \quad \frac{d\eta_n}{dt} = 0,$$

ove H′ è indipendente da ξ_n. Quindi, posto $\eta_n = \text{cost}$ in H′, la ξ_n si ottiene per quadratura, integrato che sia il sistema delle prime $2n-2$ equazioni, il quale ha conservato la forma Hamiltoniana.

In seguito a queste osservazioni nasce la questione seguente: *Noto un integrale* $\eta_n(q\,;p) = \text{cost}$ *del sistema* (1), *determinare le trasformazioni* (0) *canoniche, in cui l'ennesima relazione* $\eta_n = \eta_n(q\,;p)$ *sia definita precisamente dall'integrale noto.* Operando una di queste trasformazioni, si ottiene la riduzione del sistema dato ad un sistema Hamiltoniano con $2n-2$ equazioni, nel senso spiegato di sopra.

Benchè in casi particolari (per es. nel problema dei tre corpi) questo problema sia stato implicitamente enunciato e indirettamente risoluto, nel caso generale non è stato, ch'io sappia, non dico risoluto, ma neppure enunciato in termini precisi. Ciò, a parer mio, lascia incompleta la bella teoria della trasformazione dei sistemi Hamiltoniani nel punto più importante; essendo manifesto che lo scopo ultimo di quella teoria è di valersi degli integrali conosciuti per ridurre il sistema a un minor grado di libertà, pur conservandogli la forma Hamiltoniana.

2. Il problema enunciato si risolve in un modo assai semplice. Consideriamo la trasformazione (0), ove

$$\eta_n = \eta_n(q\,;p) = \text{cost}$$

è un integrale conosciuto del sistema (1); e supponiamo che le prime n equazioni sieno risolubili rispetto alle p, per modo che la trasformazione stessa si possa scrivere sotto la forma

$$p_i = p_i(q\,;\xi) \;,\; \eta_i = \eta_i\,(q\,;p(q\,;\xi) = \varphi_i(q\,;\xi) \qquad (i = 1, 2 \ldots n).$$

Sarà

$$(e) \qquad \frac{D(\xi_1\, \xi_2 \ldots \xi_n)}{D(p_1\, p_2 \ldots p_n)} \neq 0.$$

Affinchè sia canonica è necessario e basta che soddisfi alla (2); perciò dovrà risultare

$$(3) \qquad p_i = \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad , \quad \eta_i = -\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \qquad (i = 1, 2 \dots n),$$

dove V è una funzione delle q e ξ. Ma questa funzione non può essere scelta ad arbitrio, perchè il secondo membro dell'ultima equazione di trasformazione, ossia $-\frac{\partial V}{\partial \xi_n}$, deve essere uguale a

$$\eta_n(q\,;\,p(q\,;\,\xi))\,;$$

la quale è conosciuta come funzione di p e q. Bisognerà dunque, in virtù delle prime n equazioni (3), che soddisfi l'equazione a derivate parziali

$$(4) \qquad \eta_n\left(q\,;\,\frac{\partial V}{\partial q}\right) + \frac{\partial V}{\partial \xi_n} = 0.$$

Si conclude: *Determinata una funzione* $V(q_1\, q_2 \dots q_n\,,\, \xi_1\, \xi_2 \dots \xi_{n-1}\, \xi_n)$ *soddisfacente all'equazione* (4) (*ottenuta dall'integrale noto* $\eta_n(q\,;\,p) = \text{cost}$ *mediante la sostituzione di* $\frac{\partial V}{\partial q_i}$ *a* p_i *e di* $-\frac{\partial V}{\partial \xi_n}$ *alla costante del secondo membro*), *le formule* (3) *definiscono una trasformazione canonica, che riduce il sistema dato a un sistema Hamiltoniano con* $2n - 2$ *equazioni.*

Si vede che le $\xi_1\, \xi_2 \dots \xi_{n-1}$ compaiono nella V, considerata quale soluzione della (4), come costanti arbitrarie, e sono in numero di $n - 1$. È facile comprendere che, per la forma particolare della (4), un'altra costante può sempre immaginarsi aggiunta alla variabile ξ_n. Dippiù la condizione (e) dà luogo a quest'altra condizione:

$$(5) \qquad \frac{D\left(\frac{\partial V}{\partial q_1}\, \frac{\partial V}{\partial q_2} \dots \frac{\partial V}{\partial q_n}\right)}{\xi_1\, \xi_2 \dots \xi_{n-1}\, \xi_n} \neq 0\,;$$

per conseguenza la funzione V del teorema precedente può ben chiamarsi un integrale completo della (4).

Il teorema dimostrato contiene in sè, come caso particolare un notissimo teorema di Jacobi. Invero, l'integrale $\eta_n(q\,;\,p) = \text{cost}$ sia $H = h$ (si suppone che H non contenga il tempo). La (4) diventa

$$(6) \qquad H\left(q\,;\,\frac{\partial V}{\partial q}\right) + \frac{\partial V}{\partial \xi_n} = 0.$$

Sia $V(q\,;\xi)$ un integrale completo, come si è detto di sopra; allora le (3) riducono il sistema dato al seguente:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial \eta_i} \quad , \quad \frac{d\eta_i}{dt} = -\frac{\partial H'}{\partial \xi_i} \qquad (1 = 1, 2 \ldots n-1)$$

$$\frac{d\xi_n}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial \eta_n} \quad , \quad \frac{d\eta_n}{dt} = 0,$$

ove H' è la trasformata di H. Ma, in virtù della (6), è chiaro che la trasformata di H è uguale alla trasformata di $-\frac{\partial V}{\partial \xi_n}$; quindi si riduce a η_n. Dopo ciò il precedente sistema diventa

$$\frac{d\xi_i}{dt} = 0 \quad , \quad \frac{d\eta_i}{dt} = 0 \qquad (i = 1, 2 \ldots n-1)$$

$$\frac{d\xi_n}{dt} = 1 \quad , \quad \frac{d\eta_n}{dt} = 0;$$

il quale mostra che posto $\xi_n = t + \tau$ nelle (3), queste rappresentano gli integrali del sistema Hamiltoniano proposto.

È, nella sostanza, il teorema di Jacobi; ma sotto altra forma. La differenza consiste in questo: che nel sistema (3) comparisce esplicitamente l'integrale $H = h$ $\left(\text{equivalente a } \eta_n = -\frac{\partial V}{\partial \xi_n}\right)$, mentre nel sistema degli integrali di Jacobi quello non comparisce.

In alcuni casi può essere utile supporre le prime n equazioni (0) risolubili rispetto alle q, invece che rispetto alle p.

Con un ragionamento identico al precedente [1] (supposto sempre che $\eta_n = \text{cost}$ sia un integrale) si conclude, che noto un integrale completo $V(p_1\, p_2 \ldots p_n\ \xi_1\, \xi_2 \ldots \xi_{n-1}\, \xi_n)$ dell'equazione

$$\eta_n\left(\frac{\partial V}{\partial p}\,;\, p\right) - \frac{\partial V}{\partial \xi_n} = 0, \tag{4'}$$

la trasformazione

$$q_i = \frac{\partial V}{\partial p_i} \quad , \quad \eta_i = \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \tag{3'}$$

riduce il sistema dato ad un altro sistema Hamiltoniano con $2n - 2$ equazioni.

3. Se gl'integrali nati fossero in numero di $m\,(\leq n)$, con m successive trasformazioni del tipo considerato si ridurrebbe il sistema dato un sistema

[1] Riferendosi alla (2') invece che alla (2).

Hamiltoniano con $2n - 2m$ equazioni. Ma è importante esaminare se sia possibile ottenere lo stesso risultato con una sola trasformazione.

Siano

$$\eta_n = \text{cost} \ , \ \eta_{n-1} = \text{cost} \ , \ \dots \ , \ \eta_{n-m+1} = \text{cost}$$

m integrali noti del sistema (1). Si vuol trovare una trasformazione canonica (0), tale che i secondi membri delle ultime m equazioni della trasformazione uguagliati a costanti coincidano rispettivamente con gl' integrali suaccennati.

Ragionando come al § 2, si vede subito che *le* (3) *rappresenteranno la trasformazione cercata quante volte la funzione*

$$V(q_1 \, q_2 \dots q_n \ \xi_1 \, \xi_2 \dots \xi_{n-m} \, \xi_{n-m+1} \, \xi_n)$$

soddisfi al sistema

$$\eta_{n-m+1}\left(q \, ; \frac{\partial V}{\partial q}\right) + \frac{\partial V}{\partial \xi_{n-m+i}} = 0 \qquad (i = 1 \, , 2 \dots m) \tag{7}$$

e alla condizione (5). Anche qui le $\xi_1 \, \xi_2 \dots \xi_{n-m}$ compariscono come costanti arbitrarie. Per quanto fu osservato di sopra, altre m costanti si possono pensare addizionate rispettivamente alle variabili $\xi_{n-m+1} \dots \xi_n$; onde quella V può chiamarsi un integrale completo delle (7). Allora, per cose note, si deduce subito che *la* V *esisterà quando gl'integrali dati sono in involuzione.*

Si conclude: *Noti m integrali del sistema* (1), *esso potrà ridursi ad un sistema Hamiltoniano con* $2n - 2m$ *equazioni mediante una sola trasformazione canonica, quando quegl'integrali sono in involuzione; nel caso contrario occorrono m successive trasformazioni.*

Considerazioni analoghe valgono scambiando le p con le q, come fu già osservato nel paragrafo precedente riguardo al caso d' un solo integrale.

Applicazione. — Supponiamo che il sistema dato (1) ammetta k integrali funzioni delle sole p; per esempio

$$P_i(p_1 \, p_2 \dots p_n) = \text{cost} \qquad (i = 1 \, , 2 \dots k) .$$

Il sistema

$$P_i = \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \qquad (i = 1 \, , 2 \dots k)$$

è soddisfatto da

$$V = \xi_1 P_1 + \xi_2 P_2 + \dots + \xi_k P_k + U \, (p_1 \, p_2 \dots p_n \ \xi_{k+1} \dots \xi_n) ;$$

quindi la trasformazione

$$q_i = \sum_{s=1}^{k} \xi_s \frac{\partial P_s}{\partial p_i} + \frac{\partial U}{\partial p_i} \ , \quad \begin{cases} \eta_r = P_r & (i = 1 \, , 2 \dots n) \\ & (r = 1 \, , 2 \dots k) \\ \eta_{k+m} = \dfrac{\partial U}{\partial \xi_{k+m}} & (m = 1 \, , 2 \dots n - k) \end{cases} \tag{8}$$

riduce il sistema dato a un sistema Hamiltoniano con $2n - 2k$ equazioni.

Le (8) sono infinite, potendosi scegliere ad arbitrio la funzione U. In particolare si può prendere

$$V = \sum_{i=1}^{n} \xi_i P_i ,$$

essendo $P_{k+1} \dots P_n$ funzioni delle p, e operare la trasformazione

$$(8') \qquad q_i = \sum_{s=1}^{n} \xi_s \frac{\partial P_s}{\partial p_i} \quad \eta_i = P_i \qquad (i = 1, 2 \dots n) .$$

Nel problema degli n corpi esistono gl' integrali del centro di gravità, che sono precisamente funzioni delle sole p. Si può adunque adoperare una qualunque delle trasformazioni (8) o (8') per ridurre il corrispondente sistema Hamiltoniano. Le (8') contengono, come caso particolare, la trasformazione usata dal Poincaré nel problema dei tre corpi (1).

Supponiamo infine, per fare un altro caso, che il sistema (1) (ove ora si suppone l' indice variabile da 1 a $3n$) ammetta un integrale della forma

$$\sum_{k=1}^{n-1} (q_{3k+1} p_{3k+2} - q_{3k+2} p_{3k+1}) = \text{cost.}$$

L'equazione

$$(8) \qquad \sum_{k=1}^{n-1} \left(p_{3k+2} \frac{\partial V}{\partial p_{3k+1}} - p_{3k+1} \frac{\partial V}{\partial p_{3k+2}} \right) = \frac{\partial V}{\partial \xi_{3n}}$$

s' integra facilmente coi metodi elementari; quindi potremo determinare infinite trasformazioni canoniche atte a ridurre il sistema proposto. Si vede così la possibilità di ridurre l'equazioni Hamiltoniane del problema degli n corpi mediante gl' integrali delle aree, pur conservando loro la forma Hamiltoniana. Nel caso dei tre corpi la (8) conduce in particolare alla trasformazione usata dal Whittaker (2).

(1) *Sur une forme nouvelle* ecc. C. R., dicembre 1896.
(2) A Treatise on the analytical Dynamics. Cap. XIII.

Fisica. — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Ammesso che la forza elettromotrice delle coppie voltaiche risieda non nel contatto reciproco dei due metalli ma in quello di ciascun metallo coll'elettrolito (ciò che credo aver dimostrato in una Nota precedente) (1) rimane ancora da determinare in quale proporzione ciascuno dei due metalli partecipi alla produzione di tale forza, ossia quale è la differenza di potenziale (interna) fra un dato metallo e l'elettrolito con cui sia a contatto.

A tale scopo sono state eseguite da parecchi fisici misure dirette elettrometriche della differenza di potenziale che esiste nell'aria adiacente al metallo ed all'elettrolito, ma anche contro di esse, comunque siano eseguite, vale l'obbiezione che non è dimostrato e non è certamente ammissibile che fra il metallo e l'aria adiacente non esista differenza di potenziale (mentre sebbene non dimostrato pare ammissibile che l'elettrolito e l'aria adiacente ad esso abbiano lo stesso potenziale).

Credo che Exner (2) abbia molto ridotta questa causa d'errore; egli (mediante il collettore di lord Kelvin ed usando mercurio invece di acqua) ha misurato la differenza di potenziale fra l'aria contenuta in un tubo aperto di carta imbevuta dell'elettrolito e l'aria contenuta in tubo pure aperto di platino o d'oro o di carbone di storta, che comunicava coll'elettrolito suddetto mediante un metallo; questo a contatto dell'elettrolito produceva la differenza di potenziale cercata fra esso metallo e l'elettrolito stesso ed a contatto p. es. col platino produceva una differenza di potenziale che Exner supponeva nulla. Egli supponeva inoltre che anche la differenza di potenziale fra l'aria ed il platino, o l'oro, o il carbone di storta fosse nulla e quindi la differenza di potenziale misurata fosse uguale a quella cercata, ma tale ipotesi non è dimostrata e solo pare probabile che questa differenza di potenziale sia minore che non per gli altri metalli, forse in proporzione del grado d'ossidabilità.

Oswald invece, e dopo lui altri fisici, determinarono la differenza di potenziale fra il metallo immerso in una soluzione ed il mercurio effluente rapidamente nella stessa, supponendo che la differenza di potenziale fra mercurio e soluzione non avesse tempo di prodursi e quindi la differenza di potenziale misurata fosse uguale a quella cercata fra metallo e liquido. Ma

(1) Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, 2° semestre 1910.
(2) Carl, Repertorium der Physik. 1883.

anche tale ipotesi non è incontrastabilmente dimostrata e non è ammessa universalmente.

Perciò ho creduto utile ricorrere alle considerazioni termodinamiche che hanno giovato a proposito della differenza di potenziale dei metalli a contatto. Chiamando V la forza elettromotrice della coppia, V′ e V″ le differenze di potenziale (interne) fra ciascun metallo rispettivamente e l'elettrolito, chiamando C′ e C″ i calori di combinazione espressi in Joules p. es. di un grammo equivalente di ciascun metallo coll'elemento elettronegativo della soluzione (compresi altresì i calori di soluzione dei sali formatisi), chiamando e la quantità di elettricità il cui passaggio produce la suddetta quantità di effetto chimico (cioè per 1 gr. equivalente 96 540 Coulomb) si ha per parecchie coppie anche non reversibili:

$$(1) \qquad V = V' - V'' = (C' - C'')/e\,;$$

donde deriva necessariamente

$$(1)' \qquad V' = C'/e + K \qquad V'' = C''/e + K\,,$$

essendo K una quantità che deve esser costante per tutti i metalli e soluzioni che fanno parte di coppie che soddisfanno alla (1) e che facilmente s'otterrebbe dalle (1)′ qualora fosse noto il valore di V′ o V″ per uno qualsiasi di questi metalli e soluzioni.

L'ipotesi più semplice sul valore di K (la quale deve essersi presentata a chiunque s'è occupato di questo argomento) è che esso sia almeno approssimativamente nullo o trascurabile, cioè sia, approssimativamente:

$$(2) \qquad V' = C'/e \qquad V'' = C''/e\,.$$

Siccome però quest'ipotesi non è confermata da nessuna esperienza, nè pare che sia mai stata presa in considerazione deve supporsi che essa sia manifestamente erronea. Tuttavia considerando:

1°) la discordanza dei valori ottenuti per V′ o V″ dai diversi sperimentatori (pel rame rispetto alla soluzione del suo solfato Exner trova — 0,4 Volt, Pellat 0, i trattati più recenti dànno + 0,6 Volt);

2°) che questi valori non stanno in relazione semplice con nessuna proprietà dei metalli;

3°) che da essi risulta per K un valore notevole (circa 1,5 Volt secondo Exner, 2,0 secondo Pellat, 2,6 secondo i trattati suddetti) mentre nessuno spiega il suo significato, nè perchè esso sia costante per metalli di proprietà molto diverse; mi è parsa probabile l'ipotesi che K sia nullo o trascurabile o almeno molto piccolo e che quindi possa ritenersi approssimativamente esatta la semplice relazione (2).

Ho cercato anzitutto di determinare V′ e V″ per la coppia Daniell, ap-

plicando a ciascuna di queste quantità la formula termodinamica di Hehlmoltz:

$$V' = C'/e + dV'/T\,dT \qquad V'' = C''/e + dV''/T\,dT\,.$$

donde risulta paragonando colla (1)′:

$$K = dV'/T\,dT = dV''/T\,dT\,.$$

Riconosco che in generale non è lecito applicare una formula termodinamica ad una parte di un processo supposta isolata, quando essa invece è inseparabilmente connessa con altre parti dello stesso processo, tuttavia non si può escludere che talora si possano ottenere in tal modo risultati esatti, ed ho supposto e m'è parso probabile che così avvenisse nel caso presente.

I valori di dV'/dT e dV''/dT per lo zinco e pel rame si hanno dalle numerose determinazioni di forze elettromotrici termoelettriche fra metalli ed elettroliti, tuttavia per maggior sicurezza ho creduto utile eseguire nuove determinazioni. Ho usato dapprima un tubo di vetro ad U ripieno di soluzione di solfato di zinco o di solfato di rame in cui pescavano due elettrodi, uno per ramo, entrambi rispettivamente di zinco o di rame. Determinavo con un elettrometro a quadranti molto sensibile (di Dolezalek) la differenza di potenziale dei due elettrodi prima quando entrambi i rami del tubo erano alla temperatura dell'ambiente, poi quando uno di essi era scaldato a 100°, e poi dopo che si era raffreddato e poi nuovamente quando veniva nuovamente riscaldato a 100°, e così di seguito, ed ottenevo per differenza la differenza di potenziale causata dalla diversa temperatura dei due rami.

Siccome la posizione dello zero dell'ago non si manteneva ben costante (forse per imperfetta sospensione degli uncinetti) misurai la stessa differenza di potenziale col galvanometro e col solito mezzo di opposizione. Inoltre usai un diverso voltametro; composto di un recipiente di vetro contenente la soluzione in fondo alla quale trovavasi un disco orizzontale di zinco (o rame) che serviva da elettrodo ed in alto una scatola cilindrica di zinco (o rame) col fondo orizzontale che serviva come 2° elettrodo. Questa scatola era provvista superiormente di due tubulature per le quali potevo far passare del vapore proveniente da acqua in ebollizione e scaldare a 100° la scatola e la soluzione adiacente.

I valori da me ottenuti per dV'/dT e dV''/dT non differiscono in media da quelli ottenuti dai precedenti sperimentatori, siccome però ritengo che questi eseguendo di proposito uno studio accurato dell'argomento abbiano meglio evitato le piccole cause d'errore (mentre le mie esperienze furono eseguite accessoriamente, senza ricerca di grande precisione) mi baserò, specialmente sui loro dati.

Dalle esperienze di Bouty (C. R. t. 90, a. 1880), Ebeling (Wied. Ann. 30 1887) e Brander (W. A. 37, 1889) come dalle mie risulta per lo zinco in

soluzione diluita di solfato $dV'/dT = 0{,}00075$ Volt, quindi $K = dV'/T\,dT = 0{,}22$ Volt.

Cercai in seguito di dedurre il valore di K dalla quantità di calore locale che, per effetto del passaggio della corrente, viene prodotta a contatto dell'anodo e viene assorbita a contatto del catodo colla soluzione.

Poichè la combinazione e soluzione di un grammo equivalente di zinco prodotta dalla corrente, genera una quantità di calore C′ di cui solo una piccola parte c' si manifesta come calore locale (effetto Peltier) là dove avviene la combinazione, ne segue che il calore scomparso $C' - c'$ deve manifestarsi in tutto il circuito come calore prodotto da una corrente elettrica prodotta da una forza elettromotrice che deve esistere al contatto dello zinco colla soluzione e che appunto si cerca. Sarà dunque:

$$V' = (C' - c')/e = C'/e - c'/e\,; \tag{3}$$

ed analogamente se c'' è la quantità di calore che scompare localmente sul rame quando di questo si depone un grammo equivalente, sarà:

$$V'' = (C'' - c'')/e = C''/e - c''/e\,;$$

ossia paragonando queste uguaglianze colla (1)′ s'avrà

$$K = c'/e = c''/e\,. \tag{4}$$

Più generalmente c' e c'' sono le quantità di calore locale (espresse in Joules come C′ e C″) prodotte o assorbite dalla quantità di elettricità e qualsiasi che passa dal metallo allo elettrolito o viceversa, rispettivamente.

Prima d'essermi procurato il lavoro di Jahn (Zeitschr. für phys. Chemie), nel quale sono descritte le sue ultime determinazioni del calore locale suddetto e d'aver ben ponderato le difficoltà che esse presentano, ho eseguito parecchie determinazioni che tuttavia mi paiono non prive d'interesse. Usai elettrodi calorimetrici formati da scatole cilindriche di zinco, basse, ripiene completamente d'alcool, provviste d'un tubo di vetro graduato nel quale lo spostamento del livello dell'alcool indicava la quantità di calore ricevuta o perduta dall'elettrodo.

Credevo poter evitare il riscaldamento degli elettrodi per effetto del calore Joule, che la corrente produce nella soluzione, collocando in basso l'elettrodo presso cui la soluzione aumenta di densità (le basi di questa scatola elettrodo erano orizzontali e la base superiore formava il fondo del recipiente che conteneva la soluzione) ed in alto quello (pure a basi orizzontali) presso cui essa densità decresce. Usavo correnti deboli e contavo sul fatto che la conducibilità termica dei liquidi è minima quando sia evitata la conducibilità per convezione. Non potei tuttavia ottenere da queste esperienze che risultati irregolari, non utilizzabili, forse perchè la variazione della densità prodotta

dall'effetto chimico è accompagnata da una variazione in senso inverso prodotta dall'effetto termico.

Ho invece ottenuto valori abbastanza regolari e (con larga approssimazione) concordi con quelli di Jahn da alcune esperienze preliminari eseguite per scopo d'orientamento, usando due elettrodi calorimetrici formati da scatole a base semicircolare, disposte entrambe alla sommità della soluzione, colle basi in uno stesso piano orizzontale, cogli orli rettilinei contigui ma separati da un diaframma che penetrava nel liquido fino a poca profondità, e calcolando queste esperienze col metodo di Jahn. Spero ottenere risultati del tutto attendibili disponendo l'apparecchio entro un vaso di Dewar dimodochè sia meglio protetto dalle variazioni di temperatura dell'ambiente e sia quindi possibile usare correnti più deboli.

Siccome queste esperienze non possono finora paragonarsi neppure lontanamente con quelle di Jahn, eseguite col calorimetro di Bunsen e frutto di lungo e fecondo studio, mi gioverò per il calcolo di K dei valori da esso ottenuti.

Nella seguente tabella trovansi: nella 1ª colonna le intensità i in Ampères, della corrente che durava sempre un'ora; nella 2ª colonna le corrispondenti quantità di elettricità $3600\,i$; nella 3ª e 4ª colonna le quantità di calore C_a, C_c in calorie misurate dal calorimetro secondo che l'elettrodo contenuto in esso funzionava come anodo o come catodo; nella 5ª colonna la semi differenza $(C_a - C_c)/2$ cioè c'; nella 6ª colonna la differenza di potenziale che sarebbe necessaria affinchè le suddette $3600\,i$ Coulomb producessero elettricamente la quantità di calore c', cioè il valore cercato di K.

La quantità di calore C_a è composta del calore Joule prodotto dalla corrente in quella parte della soluzione che trovasi immersa nel calorimetro, (sia p. es. J) e del calore locale c', mentre C_c si compone ancora della quantità di calore J (invariata perchè le condizioni dell'apparecchio e l'intensità della corrente sono rimaste le stesse) diminuita della quantità c' che è scomparsa localmente. Si ha dunque $C_a = J + c'$, $C_c = J - c'$, $c' = (C_a - C_c)/2$ e per la (4): $K = c'/3600\,i$. 0,24.

	i	$3600\,i$	C_a	C_c	c'	K
Cu $SO_4\,Cu$	0,01411	50,76	80,81	75,60	2,605	0,216
	1736	62,64	145,30	139,36	2,97	0,198
	2446	88,20	229,35	221,18	4,085	0,193
Zn $SO_4\,Zn$	2413	86,76	212,25	203,46	4,395	0,212
	2452	88,20	221,34	213,13	4,105	0,148
Cd $SO_4\,Cd$	2425	87,30	219,11	212,11	3,50	0;167
	2408	86,76	222,28	215,43	3,425	0,165

Il valore di K così ottenuto, circa 0,2 Volt, è approssimativamente uguale a quello ottenuto colla formula di Hehlmoltz, ciò che è un argomento in favore della sua esattezza. In quanto alle piccole differenze che osservansi fra questi valori come anche nei valori ottenuti pei diversi metalli esse possono derivare o dalla difficoltà delle determinazioni, (poichè la quantità di calore c' che si vuol misurare è unita ad una quantità di calore accessoria, circa 14 volte maggiore) oppure dalla non rigorosa esattezza delle ipotesi su cui è basato il calcolo.

In quanto al significato di K ossia alla causa del calor locale c', si potrebbe supporre che esso fosse dovuto a reazioni chimiche secondarie che producessero un assorbimento di calore presso l'anodo ed uno sviluppo presso il catodo, il quale calore dovrebbe esser dedotto nel calcolo della forza elettromotrice perchè queste reazioni non contribuirebbero a produrre corrente. Contro questa ipotesi, che richiederebbe d'esser completata coll'indicare la reazione e dimostrarne l'esistenza, sta il fatto che c' rimane approssimativamente lo stesso per metalli diversi che nelle loro combinazioni sviluppano quantità di calore molto differenti.

Una spiegazione della suddetta costanza approssimativa potrebbe essere la seguente.

Hehlmoltz, per spiegare la forza elettromotrice di contatto fra i metalli, ha supposto che esista fra questi e l'elettricità un attrazione diversa a seconda dei metalli, la quale, ammessa l'inesistenza della forza elettromotrice di contatto, può servire per spiegare quella termoelettrica.

Ammessa questa attrazione, per ottenere la quantità d'energia fornita dalla combinazione di 1 gr. equiv. di zinco cogli ioni SO_4 bisognerà dedurre dall'energia C' prodotta dalla combinazione, quella occorrente per superare l'attrazione dello zinco per l'elettricità positiva che abbandona l'elettrodo; essa sarebbe rappresentata da c'. Secondo quest'ipotesi il calore locale c' rappresenterebbe presso l'anodo il calore d'evaporazione (o di passaggio dal metallo all'elettrolito) dell'elettricità positiva e presso il catodo quello di condensazione della stessa elettricità.

Concludendo dai suddetti calcoli risulterebbe:

1°) che la differenza di potenziale fra un metallo ed una soluzione d'un suo sale è, con una certa approssimazione, proporzionale al calore di combinazione e soluzione del metallo per grammo-equivalente colla parte elettronegativa del sale, ossia approssimativamente uguale a questo calore espresso in Joules, diviso per l'unità elettrochimica d'elettricità espressa in Coulomb;

2°) che la proporzionalità e l'uguaglianza suddette divengono esatte quando s'aggiunge alla differenza di potenziale circa 0,2 Volt, oppure si deduce dal calore di combinazione la corrispondente quantità di calore che suppongo venga impiegata ad allontanare l'elettricità positiva dal metallo superando la reciproca loro attrazione, o venga prodotta nel passaggio inverso.

Geodesia. — *Sul coefficiente elastico di restituzione delle principali roccie costituenti la crosta terrestre.* Nota di Emilio Oddone, presentata dal Socio G. Strüver.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *L'equilibrio radioattivo nella cotunnite vesuviana* (1). Nota del dott. Paolo Rossi, presentata dal Corrisp. M. Cantone.

Appena ebbi ultimato l'esame radioattivo della cotunnite vesuviana (2), raccolta dallo Zambonini nel 1907, stimai non privo d'interesse studiare se le sostanze radioattive trovatevi (Radio D, E ed F) avevano o no raggiunto il così detto equilibrio radioattivo, poichè i risultati d'una tale ricerca possono portare un po' di luce sull'origine della radioattività di questo minerale, intorno alla quale, come fa rilevare lo stesso Zambonini (3), regna grande incertezza. D'altra parte se (come ho accennato nella mia Nota citata) si ammette che una delle ragioni, per cui l'attività indotta del radio a lenta evoluzione (Ra D, E ed F) accompagna preferibilmente, fra i prodotti vulcanici, i minerali di piombo ed in particolare la cotunnite, consiste in ciò che il Ra D ed il cloruro di piombo si volatilizzano a temperature assai vicine fra di loro, è da aspettarsi che la cotunnite appena formatasi in una eruzione vulcanica, risulti relativamente povera di Ra F, essendo notevolmente inferiore la temperatura a cui questo volatilizza, come ho accertato direttamente arroventando in una capsula della cotunnite fino ad ottenerne una parziale volatilizzazione. Precisamente si era volatilizzato, insieme ad un po' di cloruro di piombo, parte del Ra D e de' suoi prodotti di trasformazione, ma questi ultimi in proporzioni maggiori rispetto alle quantità che vi si trovavano prima dell'arroventamento, poichè le attività α e β del residuo, seguite separatamente per una ventina di giorni, aumentavano abbastanaza rapidamente, la qual cosa non si verifica colla cotunnite che non ha subìto nessuna alterazione. Anzi l'attività α dovuta, com'è noto, alla presenza del radio F, era così piccola subito dopo l'arroventamento da far ritenere che quasi tutto il radio F si era volatilizzato.

Un mezzo per decidere se nella cotunnite raccolta nel 1907 l'equilibrio radioattivo era o no raggiunto all'epoca in cui io ne ho potuto fare l'esame

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Napoli.

(2) Rend. Acc. Lincei, ser. V, vol. 16, 2° sem. 1907, pag. 630.

(3) Rend. Acc. Lincei, ser. V, vol. 16, 1° sem. 1907, pag. 978.

poteva essere quello di seguire per un certo tempo l'andamento dell'attività α, poichè nelle condizioni di equilibrio essa avrebbe dovuto mantenersi costante almeno con grande approssimazione. Però, avendo a mia disposizione anche della cotunnite formatasi nel 1872 e raccolta allora da Arcangelo Scacchi (v. Zambonini, loc. cit.), mi era reso facile, nel modo che ora dirò, decidere subito con un semplice raffronto se la cotunnite più recente aveva raggiunto l'equilibrio ed in caso contrario stabilire in modo approssimativo in quale stadio del periodo evolutivo si trovava questa cotunnite all'epoca dell'esame.

Per individuare questo stadio mi riferirò al tempo che impiegherebbero a formarsi il Ra E ed il Ra F nelle stesse proporzioni che nel campione esaminato, qualora provenissero dal Ra D inizialmente scevro da' suoi prodotti di disintegrazione, ma ciò facendo non intendo per ora di dare peso ad alcuna ipotesi circa le condizioni iniziali delle sostanze radioattive nella cotunnite.

Si supponga d'avere una quantità iniziale D_0 di Ra D priva di Ra E e di Ra F: dopo un tempo qualunque t le quantità presenti di queste tre sostanze radioattive, quantità che denoterò semplicemente con D, E ed F, si possono esprimere nel seguente modo, applicando uno dei casi generali considerati dal Rutherford [1], e propriamente quello in cui si suppone la sostanza radioattiva all'inizio tutta di una data specie:

$$D = D_0 e^{-\lambda_1 t} \ , \ E = D_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \ ,$$

$$F = D_0 (A e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t} + C e^{-\lambda_3 t}) \ ,$$

dove $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ sono le costanti di disintegrazione del Ra D, del Ra E e del Ra F rispettivamente e dove

$$A = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \ , \ B = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} \ ,$$

$$C = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \ .$$

Però nel mio caso, avendo iniziato l'esame della cotunnite dal punto di vista dell'equilibrio radioattivo circa 5 mesi dopo che essa era stata raccolta dallo Zambonini, posso porre $e^{-\lambda_2 t} = 0$, bastando un tempo di due mesi perchè questo termine diventi praticamente trascurabile rispetto agli altri, ed allora facendo il rapporto fra le quantità di Ra E e di Ra F presente dopo il tempo t, si ottiene un'espressione notevolmente semplificata, e cioè

$$[a] \qquad \frac{F}{E} = \frac{A' e^{-\lambda_1 t} + C' e^{-\lambda_3 t}}{e^{-\lambda_1 t}} = A' + C' e^{-(\lambda_3 - \lambda_1) t} \ .$$

[1] *Radioactivity*, II ed., Cambridge (1905), pag. 332, 1° caso; v. anche Battelli, Occhialini e Chella, *La radioattività*, Bari (1909), pag. 242.

Quanto alle A′ e C′, essendo la costante di trasformazione del Ra D molto piccola rispetto a quella del Ra E (1) e potendosi per conseguenza sostituire λ_2 alla differenza $\lambda_2 - \lambda_1$, si può porre semplicemente

$$A' = \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_1} \quad , \quad C' = -\frac{\lambda_2^2}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_3)} .$$

Ora dopo un tempo sufficientemente lungo il valore di $e^{-(\lambda_3 - \lambda_1)t}$ si fa così piccolo che il termine $C' e^{-(\lambda_3 - \lambda_1)t}$ della $[a]$ diventa trascurabile rispetto all'altro, per cui denotando con E* ed F* le quantità di Ra E e di Ra F presenti dopo un tempo siffatto, il rapporto $\frac{F^*}{E^*}$ diventa una costante, indipendente dalle quantità di Ra D presente all'inizio, e precisamente uguale ad A′. Posso scrivere pertanto in luogo della $[a]$ quest'altra relazione

$$[b] \qquad \frac{F}{E} : \frac{F^*}{F^*} = 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_3} e^{-(\lambda_3 - \lambda_1)t} .$$

Dal semplice studio dell'emissione dei raggi α e β da parte della sostanza in esame non si può dedurre nè le quantità di Ra F e di Ra E presenti, nè il loro rapporto; però, emettendo il Ra F solo raggi α ed il Ra E solo raggi β, se si denota con R_α ed R_β l'effetto prodotto da questi raggi rispettivamente in condizioni sperimentali ben determinate, si può porre

$$F = pR_\alpha \quad , \quad E = qR_\beta ,$$

dove le costanti di proporzionalità p e q dipendono, oltrechè dalla sensibilità dello strumento, che suppongo costante, anche essenzialmente dall'assorbimento che subiscono i raggi (specialmente i raggi α) prima di arrivare allo strumento di misura e quindi dipendono dalla distanza a cui questo si trova nonchè dalla natura della sostanza a cui sono mescolati il Ra E ed il Ra F, dalla superficie e dallo spessore che questa assume nel recipiente in cui è contenuta.

Si voglia ora esaminare due campioni di differente contenuto radioattivo, ma costituiti della stessa sostanza fondamentale, per es. due campioni di cotunnite: affinchè i coefficienti p e q abbiano gli stessi valori per entrambi, vale a dire si possano considerare come coefficienti strumentali, sarà necessario che detti campioni siano presi in eguali quantità e contenuti in recipienti di ugual forma in modo da offrire la stessa superficie e lo stesso spessore.

Per ricavare dunque il valore di t mediante la $[b]$ si possono seguire due metodi: o aspettare che il campione in esame abbia raggiunto l'equi-

(1) Veggasi più avanti i valori di queste costanti.

librio radioattivo, od anche confrontarlo con un altro campione di data non recente, nel quale detto equilibrio sia sicuramente raggiunto, purchè si operi nel modo ora detto. Infatti il rapporto fra le quantità di Ra F e di Ra E che si trovano in questo secondo campione, per il fatto che l'equilibrio è raggiunto sarà uguale a $\frac{F^*}{E^*}$; d'altra parte se R'_α ed R'_β ne misurano rispettivamente le attività α e β nelle indicate condizioni sperimentali, detto rapporto sarà $= \frac{pR'_\alpha}{qR'_\beta}$. Si potrà dunque sostituire al 1° membro della [b] il rapporto

$$\frac{R_\alpha}{R_\beta} : \frac{R'_\alpha}{R'_\beta} \quad \text{oppure} \quad \frac{R_\alpha}{R'_\alpha} : \frac{R_\beta}{R'_\beta}$$

che brevemente denoterò con ϱ, e ricavare così il valore di t, essendo

$$t = \frac{-\lg(1-\varrho)\,\frac{\lambda_2 - \lambda_3}{\lambda_2}}{(\lambda_3 - \lambda_1)\lg e}.$$

Questo secondo metodo offre un duplice vantaggio: in primo luogo è possibile decidere subito se la cotunnite recente ha raggiunto o no l'equilibrio radioattivo, in secondo luogo torna assai più facile realizzare condizioni identiche per il confronto quando le due determinazioni si susseguono immediatamente che non quando si debbono fare alla distanza di parecchi mesi e si ha anche, in caso di incertezza, il vantaggio di poter ripetere entrambe le determinazioni che servono al confronto, ciò che non sarebbe più possibile coll'altro metodo.

Per ciò ho preferito ricorrere al confronto della cotunnite in esame con quella del 1872, per la quale certamente l'equilibrio radioattivo era raggiunto, ed ho determinato in epoche alquanto diverse i rapporti $\frac{R_\alpha}{R'_\alpha}$ ed $\frac{R_\beta}{R'_\beta}$ il secondo dei quali doveva mantenersi costante.

Quanto al metodo usato per la misura delle attività α e β esso non differisce essenzialmente da quello da me usato nell'analisi radioattiva della cotunnite.

Infine, per assicurarmi della legittimità pel procedimento seguito, ho aspettato che si raggiungesse anche per la cotunnite del 1907 l'equilibrio radioattivo, dovendosi avere allora per ϱ un valore uguale all'unità: ottenni invece il valore 0,98. La differenza, che può essere imputata a diverse cause (superficie e spessore dei campioni non perfettamente uguali, assorbimento diverso dei raggi α nei due campioni dovuto ad impurità presenti) è però abbastanza piccola da non portare modificazioni essenziali nei risultati.

Nel calcolo di t ho adottato per $\lambda_1\,\lambda_2\,\lambda_3$ i seguenti valori:

$$\lambda_1 = 0{,}0000475\ (\text{giorni})^{-1} \quad \lambda_2 = 0{,}13863\ (\text{giorni})^{-1} \quad \lambda_3 = 0{,}004683\ (\text{giorni})^{-1}$$

che corrispondono rispettivamente alle seguenti costanti di tempo:

40 anni pel Ra D, 5 giorni pel Ra E e 148 giorni pel Ra F.

Per ciò che riguarda la costante di tempo del Ra D, non è certo che essa sia quella trovata indirettamente dal Rutherford, anzi secondo altri sarebbe notevolmente più piccola (1), ma anche supposta di soli 12 anni, si otterrebbero per t valori poco differenti e cioè maggiori rispettivamente di 4, 7 e 12 giorni di quelli indicati nella tabella in corrispondenza alle tre determinazioni fatte. Per il Ra E ed il Ra F ho assunto i valori, λ_1 e λ_3, ultimamente trovati da Antonoff (2) e da Waters (3). Nella tabella seguente oltre ai valori di t sono date anche le epoche, denotate con T_0, in cui avrebbe dovuto iniziarsi la trasformazione del Ra D, supposto privo dei suoi prodotti di disintegrazione, in corrispondenza ai valori trovati per ϱ.

DATA	R_α/R'_α	R_β/R'_β	ϱ	t giorni	T_0
31/VIII-07	1,506	2,75	0,55	180	4/III-07
7/XI-07	1,95	2,785	0,70	267	13/II-07
11/VIII-08	2,5	2,77	0,902	509	21/III-07
25/VII-10	2,72	2,77	0,98	—	—

Potrebbe sembrare a tutta prima che l'aver supposto presente nella cotunnite all'inizio solo il Ra D, come ho fatto per semplicità, costituisca una restrizione tale da condurre ad un risultato molto diverso da quello a cui si arriverebbe ammettendo invece che inizialmente oltre al Ra D esistesse nella cotunnite anche del Ra E. Occorre quindi ch'io faccia notare a questo riguardo che, anche supposto il Ra E fino dal principio in equilibrio radioattivo col Ra D, la data che segnerebbe l'inizio della formazione

(1) Secondo Meyer e Schweidler (Phys. Zeits. *8*, pag. 437) sarebbe più probabile un periodo di circa 12 anni; invece G. N. Antonoff (Phil. Mag. giugno 1910), seguendo sempre il metodo indiretto e contando le particelle α emesse dal Ra F mediante la scintillazione, avrebbe trovato un periodo di circa 16 anni e mezzo. Seguendo accuratamente il decrescere dell'attività β della cotunnite si potrebbe trovare un valore, almeno approssimato, fornito da determinazioni dirette; però le piccole variazioni che finora ho potuto accertare non mi permettono di ricavare valori del periodo caratteristico del Ra D sufficientemente fra di loro concordanti, solamente posso dire che la loro media è più vicina al periodo trovato dall'Antonoff che non a quelli ricavati pure con metodi indiretti dagli altri autori.

(2) Phil. Mag., loc. cit.

(3) Ibid., pag. 905.

del Ra F sarebbe anteriore di soli 8 giorni a quella analoga denotata con T_0 nella tabella.

Posso conchiudere che la cotunnite vesuviana non solo era ancora lontana dall'equilibrio radioattivo quando venne primamente esaminata (1), ma all'epoca della sua comparsa, cioè ai primi di aprile del 1907 (Zambonini, loc. cit., pag. 976) conteneva oltre al Ra D ed al Ra E, che poteva anche non essere col primo in equilibrio radioattivo, solo una piccola quantità di Ra F rispetto a quella che si ha nelle condizioni di equilibrio.

Osserverò infine che i lavori del prof. Piutti sulla presenza dell'elio nei minerali recenti (2) conferiscono un particolare interesse a questo risultato; egli infatti non avendo trovato detto gas nella cotunnite, nonostante la squisita sensibilità del metodo di ricerca, esprime l'opinione che l'elio prodotto nella trasformazione atomica del Ra F accompagnata da emissione α non abbia avuto il tempo di accumularsi in quantità sufficiente per essere rivelato anche coi metodi più sensibili; ora la quasi completa assenza del Ra F in questo minerale all'epoca della sua formazione viene ad appoggiare naturalmente quella spiegazione, tanto più che sarebbe relativamente assai piccola la quantità di elio che può provenire dal polonio, secondo le ultime ricerche di M^me^ Curie e di Debierne (3).

Chimica. — *Sui molibdati complessi delle terre rare.* Nota II di G. A. Barbieri, presentata dal Socio Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Così resta senz'altro spiegato anche un'apparente contradizione fra quanto asserisce lo Zambonini e quello che si legge in questa tabella; infatti nella Memoria citata egli dice che la cotunnite del 1872 presentava un'attività sensibilmente uguale a quella della cotunnite del 1907, mentre in tutte le mie determinazioni risultò tanto l'attività α, quanto la β della cotunnite 1907 superiori a quelle della cotunnite 1872. Ora la contradizione scompare se si considera che lo Zambonini ha determinato la radioattività dei due campioni con elettroscopio Curie, in cui agiscono tanto i raggi α quanto i raggi β e che la determinazione sua data da un'epoca certamente anteriore al 16 giugno (giorno della seduta accademica) cioè da un'epoca in cui l'attività α della cotunnite 1907 era ancora così piccola rispetto a quella della cotunnite 1872 da dare insieme all'attività β, che invece era maggiore, un effetto complessivo press' a poco uguale a quello dell'altro campione.

(2) *Radium*, t. 7, pag. 178 (1910), Rend. Acc. Sc. fis. e mat. di Napoli, serie III, vol. 16, pag. 30 (1910).

(3) *Radium*, t. 7, pag. 38 (1910).

Chimica. — *Forme d'idratazione labili fissate mediante una base organica* (1). Nota I di G. A. Barbieri e F. Calzolari, presentata dal Socio G. Ciamician.

N. S. Kurnakow nella sua Memoria sulle relazioni tra il colore e la costituzione dei sali doppî alogenati (2) ha messo incidentalmente in rilievo che negli ammoniacati e nei sali idrati l'atomo metallico lega più stabilmente a sè le molecole di ammoniaca e di acqua, o ne attrae un numero maggiore quando a detti ammoniacati o idrati si uniscono speciali agenti fissatori, come il cloruro platinoso e il cianuro di mercurio.

I fatti più significativi presi in esame dal Kurnakow sono i seguenti. Il composto $CoCl_2 . 6NH_3$ perde facilmente ammoniaca, mentre il composto $[CoCl_2 . 6NH_3]\ PtCl_2$ è molto più stabile. L'ammoniacato di cloruro di argento più ricco in ammoniaca, nelle condizioni ordinarie di pressione e temperatura, è $2\,AgCl . 3\,NH_3$, mentre esiste un cloroplatinito $[AgCl . 2\,NH_3]PtCl_2$. Coll'etilendiammina il cloruro di argento forma il composto $(AgCl)_2 . C_2H_4(NH_2)_2$, mentre si ha il cloroplatinito $[AgCl . C_2H_4(NH_2)_2]\,PtCl_2$. Per gli idrati il Kurnakow cita i seguenti composti di sali metallici idrati col cianuro di mercurio, dai quali risulta evidente che il cianuro di mercurio può raffermare od esaltare la capacità d'idrotazione dell'atomo metallico.

$[Cu\,Cl_2 . 6H_2O]Hg\,Cy_2$
$[MX_2 . 6H_2O] . 2Hg\,Cy_2$ $\quad M = Ca, Sr \quad X = Cl, Br, J$
$[MgX_2 . 6H_2O] . Hg\,Cy_2$ $\quad X = Br, J .$
$[LiX . nH_2O] . Hg\,Cy_2$ $\quad X = Br, J .$
$[Na7 . 2H_2O] . Hg\,Cy_2$

Il Kurnakow, fondandosi sull'analogia ch'esiste tra ammoniacati e idrati, ha interpretato l'azione fissatrice del cloruro platinoso e del cianuro di mercurio come un'azione *isolatrice*. Gli idrati e gli ammoniacati che si possono ottenere allo stato solido soltanto uniti coi suddetti composti, preesisterebbero liberi in soluzione. Il cloruro platinoso e il cianuro di mercurio, combinandosi con essi, darebbero origine a complessi più stabili o meno solubili e quindi isolabili allo stato solido.

Questa interpretazione del Kurnakow non dovrebbe sembrare strana ora che rivive la teoria chimica delle soluzioni (3). Ormai si ammette dai più che nelle soluzioni esistono composti molecolari tra solvente e sostanza sciolta,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.
(2) Z. f. anorg. Ch, 17 (1898) 221.
(3) P. Walden, Rivista di scienza, 1907, vol. II, 262.

alcuni isolabili allo stato solido, altri no. Secondo l'Abegg [1] anche nelle soluzioni acquose, dalle quali la sostanza sciolta si separa anidra, non si può escludere la presenza di idrati.

E poichè i composti molecolari sono senza dubbio della stessa natura dei composti chimici, è logico prevedere che come è possibile fissare allo stato solido, mediante sali alcalini, ammoniaca o basi organiche, molti composti chimici labili ch'esistono liberi soltanto in soluzione ad es. il tricloruro di Manganese, il tetracloruro di Cerio, il nitrito cobaltoso, il parossido di Cromo, varî bicromati di metalli pesanti ecc., così sia possibile isolare dalle loro soluzioni i composti molecolari labili, facendoli entrare a far parte di opportuni composti ancora più complessi.

Esiste dunque, oltre ai metodi fisico-chimici, una via puramente chimica di studiare gli idrati esistenti in soluzione. Noi ci siamo messi per questa via, e da più di due anni andiamo eseguendo numerose ricerche coll'intento di applicare all'isolamento dei composti molecolari labili gli artifici che vennero impiegati per i composti chimici labili.

Invece di riccorrere come il Kurnakow a sali fissatori, abbiamo provato se delle basi organiche potevano compiere lo stesso ufficio.

La base organica che si mostrò più appropriata a tale intento fu l'esametilentetrammina che abbiamo fatto reagire su moltissimi sali metallici in soluzione acquosa.

A differenza della piridina, della chinolina e di tutte le altre basi che reagendo sui sali idrati spostano e sostituiscono l'acqua, l'esametilentetrammina combinandosi coi sali metallici ne esalta il grado di idrazione analogamente a quanto fa il cianuro di mercurio. Coi cloruri, bromuri e joduri di Magnesio, Manganese, Cobalto e Nickel noi abbiamo ottenuto una serie di composti cristallizzati corrispondenti alla formula generale:

$$M''X_2 \cdot 10\,H_2O \cdot 2\,C_6N_4H_{12}$$

$$M'' = Mg, Mn, Co, Ni$$

$$X = Cl, Br, J.$$

Che in essi almeno una parte dell'acqua sia legata all'atomo metallico è provato dal colore dei composti di Cobalto e di Nickel ch'è quasi identico a quello dei corrispondenti sali esaidrati, ed è confermato dal fatto che il composto di Cobalto, per disidratazione, da rosso-viola diventa turchino, e quello di Nickel da verde diventa giallo. Ciò che si deduce per i composti di Cobalto e di Nickel si può estendere ai composti corrispondenti di Magnesio e di Manganese che con essi hanno perfetta somiglianza chimica e cristallografica.

Noi vorremmo ora dimostrare che l'esametilentetrammina non è legata all'atomo metallico centrale, ma si addiziona alle molecole dei sali idrati

[1] Z. f. anorg. Ch. (1899) 491.

esistenti in soluzione. I fatti che ci sembrano favorevoli a questa ipotesi sono i seguenti:

1° il composto che il cloruro di Cobalto anidro forma coll'esametilentetrammina e nel quale certamente la base è legata al metallo, è turchino;

2° esiste un composto formato dall'esametilentetrammina coll'acetato di Sodio

$$(CH_3\,COO\,Na\,.\,3H_2O)_2\,,\,C_6N_4H_{12}$$

nel quale non è da ammettere che la base sia legata al Sodio;

3° Se si fa agire l'esametiltetrammina sopra sali che danno idrati poco ricchi in acqua o che si hanno sempre anidri, si ottengono dei composti con poca acqua o anche anidri.

$$Hg\,Cl_2\,.\,C_6N_4H_{12}$$
$$Ag\,NO_3\,.\,C_6N_4H_{12}$$
$$Cd\,J_2\,.\,C_6N_4H_{12}\,.\,3H_2O$$

Dunque l'acqua non entra sempre nel composto e nella stessa misura quando v'entra l'esametilentetrammina. Ci sembra, quindi, più ovvio ammettere che l'idratazione maggiore o minore del composto con l'esametilentetrammina dipenda dall'idratazione maggiore o minore del sale in soluzione.

Sono stati descritti dal Blau [1] varî composti di sali metallici con la $\alpha\alpha$-dipiridile e coll'α-fenantrolina, che come i nostri composti contengono molte molecole di acqua: ma in quelli l'acqua ha certamente una funzione diversa che in questi. Ciò è provato dal colore dei composti di cobalto e di nickel.

$$Ni\,Br_2\,(C_{10}H_8N_2)_3\,.\,6\,{}^1\!/_2\,H_2O \quad \text{e} \quad Ni\,Br_2\,(C_{12}H_8N_2)_3\,.\,7H_2O$$

sono rossi;

$$Co\,Br_2\,(C_{10}H_8N_2)_3\,.\,6\,{}^1\!/_2\,H_2O \quad \text{e} \quad Co\,Br_2\,.\,(C_{12}H_8N_2)_3\,.\,7H_2O$$

sono gialli.

In questi composti tre molecole di una base biacida sono legate direttamente all'atomo metallico centrale, e ne neutralizzano le sei unità di coordinazione, mentre l'acqua si trova nella sfera esterna.

I composti di Blau si possono considerare come idrati di amminosali: i nostri sono probabilmente ammine di sali idrati.

Parte sperimentale.

I composti descritti in questa Nota vennero ottenuti facendo reagire la esametilentetrammina (da 2 a 4 mol.) in soluzione acquosa concentrata sopra i cloruri, bromuri, joduri di magnesio, manganese, cobalto, nickel (1 mol.)

[1] Monatshefte f. Chemie, 19, 647.

pure in soluzione concentrata (circa al 20 %). Spesso la separazione dei composti non è istantanea: se ne provoca facilmente la cristallizzazione agitando il liquido o sfregando le pareti interne del recipiente con una bacchetta di vetro. Invece dei joduri metallici si è trovato più comodo impiegare soluzioni di acetati o solfati metallici contenenti un eccesso di joduro di sodio.

I composti con l'esametilentetrammina possono in generale venir cristallizzati dall'acqua e spesso si ottengono in cristalli grandi, ben formati, facilmente misurabili. I composti di manganese in soluzione e specie a caldo si alterano a poco a poco con separazione di idrato manganoso.

La solubilità dei composti con l'esametilentetrammina è minore di quella dei rispettivi sali idrati: per lo stesso metallo la solubilità diminuisce con l'aumentare del peso atomico dell'alogeno. Non sono deliquescenti: possono venire seccati fra carta bibula. Lasciati all'aria secca in presenza di disidratanti perdono un poco della loro acqua di cristallizzazione. La tendenza a sfiorire è abbastanza sensibile nei cloruri, minore nei bromuri, quasi nulla nei joduri che sono stabili all'aria e alla luce.

L'analisi di questi composti non presentò difficoltà speciali. L'esametilentetrammina venne dosata acidimetricamente come ammoniaca previa idrolisi con acido solforico e distillazione con soda. Gli alogeni vennero dosati volumetricamente secondo il metodo Volhard.

Trattandosi di composti ad elevato peso molecolare, ed aventi una certa tendenza a sfiorire, non fu sempre possibile calcolare con sicurezza, in base ai risultati analitici, il numero delle molecole di acqua in essi contenute. Nei casi dubbi per verificare se una sostanza aveva lo stesso grado d'idratazione di un'altra di composizione accertata, ci siamo serviti delle relazioni di isomorfismo ch'esistono fra i nostri composti, e abbiamo anche sperimentato la formazione tra loro di soluzioni solide. Le misure cristallografiche, che verranno in seguito riportate, furono eseguite nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Padova dal prof. dott. E. Billows che sentitamente ringraziamo.

Cloruro di magnesio idrato ed esametilentetrammina

$MgCl_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$

Cristalli tabulari, incolori, jalini. Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetrica del sistema triclino).

Costanti $a:b:c = 0{,}8321:1:0{,}8573$

$\alpha = 125°.43' ; \beta = 50°.21' ; \gamma = 123°.56'$

	Calcolato per		Trovato
	$MgCl_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	$MgCl_2 . 9H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
Mg	4,37	4,52	4,42
Cl	12.76	13.20	13,02-12,68
N	20,17	20,85	20,30

Grützner (1) ha descritto un composto $MgCl_2.9H_2O.2C_6N_4H_{12}$ in cristalli triclini che probablimente è identico al nostro. Egli l'ha trovato con meno acqua, forse perchè l'ha ottenuto precipitando con alcool una soluzione di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina. L'alcool può aver agito come disidratante.

Noi abbiamo accertato che il nostro composto contiene dieci molecole di acqua, dimostrandolo isomorfo con i composti corrispondenti di cobalto e di nickel, che in base all'analisi sono da ritenersi con certezza decaidrati. Se in una soluzione satura a caldo del composto di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina si aggiungono piccole quantità del composto

$$CoCl_2.10H_2O.2C_6N_4H_{12}$$

o del composto

$$NiCl_2.10H_2O.2C_6N_4H_{12}$$

in modo da colorare debolmente la soluzione, si ottengono per raffreddamento dei cristalli lievemente colorati in roseo o in verde. Questi cristalli sono soluzioni solide. Il loro contenuto in cloro, per essere la sostanza estranea presente in piccola quantità — non venne riscontrato diverso da quello del composto puro di magnesio.

Cloruro di manganese idrato ed esametilentetrammina

$MnCl_2.10H_2O.2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli minuti di un colore lievissimamente carnicino: abbastanza stabili; le loro soluzioni specie a caldo si alterano con separazione di idrato manganoso che tosto si ossida.

	Calcolato	Trovato
Mu	9,37	9,26-9,38
Cl	12,10	12,09
N	19,12	18,52

Anche questo composto forma soluzioni solide col precedente composto di magnesio.

Cloruro di cobalto idrato ed esametilentetrammina

$CoCl_2.10H_2O.2C_6N_4H_{12}$.

Lamelle cristalline rosso-violette: tenute nel vuoto sull'anidride fosforica perdono tutta la loro acqua diventando intensamente turchine. Anche le soluzioni solide col composto di magnesio per disidratazione diventano azzurre.

	Calcolato	Trovato
Cl	12,01	11,84
N	18,89	18,78

(1) Archiv der Pharm. 236_{370}.

Cloruro di nickel idrato ed esametilentetrammina

$NiCl_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli laminari, verdi. Per diridratazione, in stufa, diventano prima gialli, poi violetti

	Calcolato	Trovato
Cl	12,02	11,91
N	19,00	19,07

Bromuro di magnesio idrato ed esametilentetrammina

$MgBr_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Scaglie quasi quadrate incolori jaline di dimensioni da $^1/_2$ mm^2 a 4 mm^2 circa. Classe di simmetria: ω_6 (olosimmetrica del sistema monoclino. Costanti $a:b:c = 0{,}9022:1:0{,}5111$ $\beta = 90°,40'$

	Calcolato per		Trovato
	$MgBr_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	$MgBr_2 . 9H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
Mg	3,77	3,88	3,81
Br	24,80	25,52	25,12
N	17,39	17,89	17,82

Vennero attribuite a questo composto dieci molecole di acqua perchè isomorfo coi composti corrispondenti di nickel e di cobalto che sono decaidrati. L'isomorfismo fu dimostrato colla formazione di soluzioni solide analogamente a quanto venne descritto per il composto di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina. Inoltre dalle costanti cristallografiche risulta che il composto del bromuro di magnesio è isomorfo col composto formato dal joduro di magnesio, che verrà descritto più avanti e che contiene dieci molecole di acqua.

Bromuro di manganese idrato ed esametilentilentetrammina

$MnBr_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli quasi incolori.

	Calcolato	Trovato
Br	23,67	23,43
N	16,60	16,49

Bromuro di cobalto idrato ed esametilentetrammina

$CoBr_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli rosso-violetti.

	Calcolato	Trovato
Br	23,53	23,45
N	16,50	16,61

Bromuro di nickel idrato ed esametilentetrammina

$NiBr_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Laminette verdi.

	Calcolato	Trovato
Br	23,54	23,49

Joduro di magnesio idrato ed esametilentetrammina

$MgJ_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli jalini incolori di lunghezza variabile da millimetri 1 a 7. Abito tabulare secondo {010} e allungato lievemente secondo [001]. Classe di simmetria: ω_6 (olosimmetrica del sistema monoclino). Costanti

$$a : b : c = 0{,}8802 : 1 : 0{,}495 \qquad \beta = 90°,1'.$$

Questi cristalli sono isomorfi con quelli del composto $MgBr_2 . 10H_2O . {}_2C_6N_4H_{12}$.

	Calcolato per		Trovato
	$MgJ_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	$MgJ_2 . 9H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
Mg	3,29	3,37	3,32
J	34,37	35,24	34,60-34,44-34,82
N	15,18	15,56	15,31-15,09

Joduro di manganese idrato ed esametilentetrammina

$MnJ_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$

Polvere cristallina bianca.

	Calcolato	Trovato
J	33,00	33,07
N	14,57	14,48

Joduro di cobalto idrato ed esametilentetrammina

$CoJ_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli rosei tabulari. Formano soluzione solida con i cristalli del composto $MgJ_2 . 10H_2O . {}_2C_6N_4H_{12}$.

	Calcolato	Trovato
J	32,83	32,60
N	14,50	14,67

Joduro di nickel idrato ed esametilentelentrammina

$NiJ_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$.

Cristalli verde smeraldo. Isomorfi con quelli dei composti corrispondenti di cobalto e di magnesio.

	Calcolato	Trovato
J	32,84	32,50
N	14,50	14,41

Chimica. — *Contributo alla conoscenza delle ferriammine* (1). Nota di G. A. Barbieri e G. Pampanini, presentata dal Socio G. Ciamician.

L'analogia tra il ferro trivalente e il cobalto e il cromo trivalenti, che apparisce molto stretta nel campo dei sali doppî, non potè ancora esser messa in evidenza in quello dei composti coll'ammoniaca e colle basi organiche, perchè finora sono stati descritti soltanto pochissimi composti ferrici comparabili alle cobaltiammine e alle cromiammine.

Si conosce un composto $FeCl_3 . 6NH_3$ che si ottiene facendo passare l'ammoniaca gazosa sul cloruro ferrico sublimato (2). Esso appartiene, almeno formalmente, al tipo delle esammine e può venire considerato come analogo ai composti $CoCl_3 . 6NH_3$, $CrCl_3 . 6NH_3$. La sua stabilità è però assai piccola. Trattato con acqua dà tosto idrato ferrico.

Appartengono allo stesso tipo le ferriammine ottenute dal Blau (3) ossidando i composti che i sali ferrosi formano con l'α-α dipiridile $C_{10}H_8N_2$, e con l'α-fenantrolina $C_{12}H_8N_2$.

I composti dei sali ferrosi con queste basi sono rossi. Le loro soluzioni trattate con acido nitrico concentrato o con acqua di cloro o con permanganato e acido solforico diventano azzurre. L'acido cloroplatinico isola dalle soluzioni azzurre i seguenti composti ferrici:

$$(C_{10}H_8N_2)_6 Fe^{III}_2 (PtCl_6)_3 . 19(20) H_2O$$
$$(C_{12}H_8N_2)_6 Fe^{III}_2 (PtCl_6)_3 . 17(18) H_2O$$

che si presentano in cristalli verdi. Tanto il dipiridile che la fenantrolina sono basi biacide: perciò bastano tre molecole di queste basi per saturare le sei valenze di coordinazione dell'atomo di ferro. Queste singolari ferriammine sono molto instabili. Le loro soluzioni azzurre per azione della luce e dei più deboli riducenti diventano rosse. Il ferro trivalente in esse contenuto tende a diventar bivalente. Il Blau chiamò questi composti pseudoferrici, perchè non possono venir ottenuti facendo agire le suddette basi direttamente sui sali ferrici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della L. Università di Ferrara.
(2) A. S. Miller, Am. 17, 570.
(3) Monatshefte f. Chemie, 19, 647 (1898).

R. F. Weinland (1) ha descritto recentemente le seguenti esaacetatobasi:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](OH)_3$$
$$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6](OH)_3$$
$$[CrFe_2(CH_3COO)_6](OH)_3$$
$$[Fe_3(CH_3COO)_6](OH)_3$$

che dànno cloroplatinati fra loro isomorfi. I sali della base esa-acetato-tricromica trattati con piridina si trasformano in sali di una base ancora più complessa, nella quale agli atomi di cromo sono coordinati tre molecole di piridina. Il joduro di questa base ha la formula:

$$\left[\begin{array}{c}(CH_3COO)_6\\Cr_3(C_5H_5N)_3\\(OH)_2\end{array}\right] \text{I}.$$

Operando analogamente sulla base esa-acetato-triferrica il Weinland ha ottenuto dei composti ferrici contenenti piridina, ma che non sono analoghi ai composti di cromo. Essi corrispondono ad una triacetatobase contenente soltanto due atomi di ferro e due molecole di piridina. Il biacetato di questa base ha la formula:

$$\left[\begin{array}{c}(CH_3COO)_3\\Fe_2(C_5H_5N)_2\\OH\end{array}\right](CH_3COO)_2.$$

Noi abbiamo pensato che l'analogia tra ferro e cromo avrebbe forse potuto manifestarsi in amminosali di tipo più semplice e ci siamo proposti di preparare delle ferritriammine in base alle considerazioni seguenti.

Dalla teoria della coordinazione (2) è previsto che quando in un sale MXn (in cui M è un metallo n-valente) si coordinano ad M 6-n basi mono-acide si ottiene un composto non scindibile in ioni.

Per gli elementi trivalenti le ammine incapaci di ionizzarsi devono quindi essere le triammine. I fatti confermano la teoria. I triacido triammino sali del cobalto trivalente e del cromo, ad es.:

$$Co\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\quad,\quad Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\quad,\quad Cr\begin{matrix}Cl_3\\(C_5H_5N)_3\end{matrix}$$

non sono degli elettroliti e in generale sono insolubili o poco solubili nell'acqua.

(1) Berichte, 41, 3236 (1908); 42, 2997-3881 (1809); 43, 2144 (1910); Z. f. anorg. Ch. 67, 167 (1910).

(2) A. Werner, Neuere Anschauungen auf. d. Gebiete d. anorg. Ch., pp. 115-124.

Data la grande tendenza dei sali ferrici a idrolizzarsi, è evidente che, fra i loro composti con basi organiche, i meno difficilmente isolabili devono essere quelli che, non essendo nè ionizzati, nè solubili, possono meglio sottrarsi all'azione demolitrice dell'acqua.

Anzitutto abbiamo tentato di preparare un composto ferrico analogo al composto di cromo $Cr\begin{matrix}Cl_3\\(C_5H_5N)_3\end{matrix}$ ottenuto dal Pfeiffer (1), trattando a caldo il cloruro di cromo anidro con piridina in eccesso. Sul cloruro ferrico anidro abbiamo fatto agire diverse basi organiche in varie condizioni, ma finora i risultati non sono stati soddisfacenti. Risultati migliori abbiamo ottenuti sostituendo al cloruro ferrico il solfocianuro ferrico. Quest'ultimo si combina facilmente con diverse basi organiche (piridina, chinolina, antipirina) formando dei composti cristallizzati nei quali ad ogni molecola di solfocianuro sono legate tre molecole di base organica.

I composti da noi ottenuti hanno quindi una composizione analoga a quella del composto di Pfeiffer. Ad esso rassomigliano anche per la loro solubilità in varî solventi organici: alcool, acetone, benzolo, nitrobenzolo ecc. L'acqua non li scioglie ma decompone lentamente il composto di antipirina e più rapidamente quello di piridina e quello di chinolina.

Fondandoci sulla somiglianza ch' esiste tra questi composti e quello di cromo ci pare logico ammettere che, come in quest'ultimo, anche in essi le molecole della base organica siano legate per coordinazione all'atomo metallico. Essi sarebbero dunque delle ferritriammine.

Solfocianuro ferrico-piridina.

$$Fe\begin{matrix}(SCN)_3\\(C_5H_5N)_3\end{matrix}$$

Questo composto venne dapprima ottenuto trattando con piridina una soluzione concentrata di allume ferrico e solfocianuro di ammonio (questo ultimo in eccesso) nel rapporto di tre molecole di piridina per un atomo di ferro. Dal liquido rosso-sangue si separa un olio verde-scuro che poi cristallizza. Il composto preparato in tal modo non è completamente solubile in acetone, perchè contiene dell'idrato ferrico. Si trovò in seguito più conveniente operare in soluzione eterea. Si esaurisce con etere una miscela di cloruro ferrico e solfocianuro di potassio e alla soluzione eterea si aggiungono tre molecole di piridina per un atomo di ferro. Il composto in queste condizioni si separa lentamente in forma di cristalli verde-scuri che tappezzano le pareti interne del recipiente. Dopo circa mezz'ora si decanta il liquido etereo divenuto quasi incoloro: si staccano i cristalli e si seccano fra carta bibula. Essi odorano lievemente di piridina. Alla luce si alterano lentamente

(1) Z. f. anorg. Ch., 24. 279 (1900); 55, 97 (1907).

acquistando un odore disgustoso. Sono solubilissimi in acetone con colorazione rosso-bruna: meno solubili in alcool, poco in etere pure con colorazione rossa. In benzolo, toluolo, nitrobenzolo si sciolgono pochissimo ma con intensa colorazione violetta.

Per l'analisi di questo composto l'acido solfocianico venne determinato volumetricamente secondo Volhard: la piridina venne distillata con soda caustica e dosata acidimetricamente.

Calcolato per $Fe(SCN)_3 . (C_5H_5N)_5$		Trovato
Fe	11,96	12,04
SCN	37,29	37,10
Piridina	59,75	40,50 — 49,65 — 49,92.

Solfocianuro ferrico-chinolina.

$$Fe\begin{matrix}(SCN)_3\\(C_9H_7N)_3\end{matrix}$$

Venne ottenuto da una soluzione eterea di solfocianuro ferrico per aggiunta di chinolina. È perfettamente analogo al composto precedente: i cristalli sono quasi neri.

Calcolato per $Fe(SCN)_3 . (C_9H_7N)_3$		Trovato
Fe	9,05	9,40 — 9,12
SCN	28,22	28,42 — 28,36

Solfocianuro ferrico-antipirina.

$$Fe\begin{matrix}(SCN)_3\\(C_{11}H_{12}N_2O)_3\end{matrix}$$

Si ottiene facilmente tanto operando in soluzione acquosa che in soluzione alcoolica. Dalla prima si separa in forma di polvere cristallina rosso-mattone, dalla seconda in cristalli rosso-scuri che però triturati dànno una polvere rosso-mattone. Questo composto è insolubile in acqua: molto solubile in acetone e in alcool metilico, meno in bromoformio, nitrobenzolo.

L'acido solfocianico venne dosato per pesata come solfocianuro di argento. Il metoto Volhard non è applicabile in questo caso perchè l'antipirina dà coi sali ferrici una colorazione rosso-sangue che ricorda quella del solfocianuro ferrico.

Calcolato per $Fe(SCN)_3 . (C_{11}H_{12}N_2O)_3$		Trovato
Fe	7,04	7,12 — 6,94
SCN	21,92	21,56 — 21,63.

Chimica. — *Ricerche sui tetraossibenzeni* [1]. Nota di G. Bargellini e Leda Bini, presentata dal Socio Paternò.

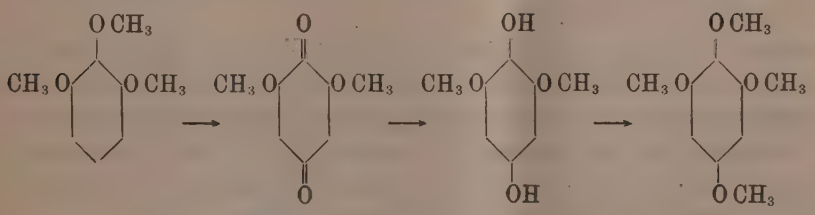
Nel regno vegetale si ritrovano alcune sostanze organiche che contengono quattro ossidrili fenici (eterificati o no) uniti allo stesso anello benzenico: gli apioli, la frassetina [2], l'anziarolo [3] e l'iretolo [4] che si ha dall'iridina, sono di questo tipo.

I derivati dei tetraossibenzeni sono stati però pochissimo studiati per ora, e non si conoscono neppure i composti più semplici di questa classe. A noi sembrò interessante iniziare una serie di ricerche sintetiche in questo campo, partendosi dai tetraossibenzeni e cercando di giungere a derivati più complessi che avessero analogia di costituzione con qualche tipo di sostanze che più spesso si ritrovano in natura.

A tale scopo abbiamo intrapreso per ora lo studio del 1-2-3-5 tetraossibenzene, dall'etere metilico del quale abbiamo preparato un tetrametossi-acetofenone.

Il tetrametossibenzene fu ottenuto partendo dall'etere trimetilico del pirogallolo che trasformammo in 2-6-dimetossichinone ossidandolo con HNO_3 secondo le indicazioni di Graebe e Hess [5].

Il 2-6-dimetossichinone per riduzione con SO_2 fu trasformato in 2-6-dimetossi-idrochinone, dal quale per metilazione con CH_3I e KOH si ebbe il 1-2-3-5 tetrametossibenzene di Will [6]:

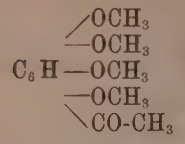


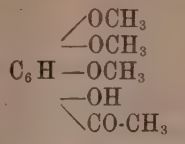
Il 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone fu preparato dal tetrametossi-benzolo per azione del cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

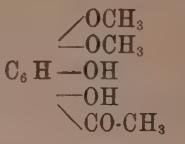
In questa reazione però, per l'azione saponificante del cloruro di alluminio, insieme all'etere tetrametilico del tetraossi-acetofenone, si formano, come

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.
(2) Körner e Biginelli, Gazz. Chim. Ital., 21 (2) 452 (1891).
(3) Kiliani, Arch. Pharm., 234, 444 (1896); Graebe e Suter, A., 340, 226 (1905).
(4) Laire e Tiemann, B., 26, 2015 (1893).
(5) Graebe e Hess, A., 340, 238 (1905).
(6) Will, B, 21, 607 (1888).

prodotti secondarî della reazione, un etere trimetilico ed un etere dimetilico



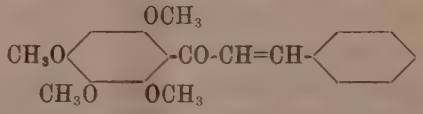




dei quali dimostrammo la natura fenica preparandone gli acetil derivati.

Del tetrametossi-acetofenone, che ottenemmo come prodotto principale della reazione, furono dimostrate le proprietà chetoniche con la preparazione del semicarbazone.

Facendo reagire il nostro tetrametossi-acetofenone in soluzione alcoolica coll'aldeide benzoica in presenza di Na OH, ottenemmo il tetrametossi-calcone corrispondente,



coll'aldeide anisica ottenemmo un prodotto analogo, il pentametossi-calcone.

Parte sperimentale.

In un palloncino munito di refrigerante a ricadere e chiuso con un tubo a $CaCl_2$ mettemmo gr. 20 di cloruro di alluminio sublimato in polvere, cc. 30 di CS_2 secco e cc. 20 di cloruro di acetile.

Raffreddando esternamente il palloncino con una corrente di acqua, vi facemmo cadere poco a poco una soluzione di gr. 17 di tetrametossi-benzolo in cc. 30 di CS_2 secco. Il cloruro di alluminio si trasformò in una massa pastosa rossa, mentre si svolgeva acido cloridrico. Dopo finito di aggiungere il tetrametossibenzolo, lasciammo il recipiente per 3-4 ore a temperatura ordinaria agitando spesso, e infine lo riscaldammo leggermente a b. m. per circa un'ora, finchè non fu cessato lo sviluppo di HCl.

In queste condizioni si formò una mescolanza degli eteri dimetilico, trimetilico e tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone. È da notarsi che dell'etere dimetilico se ne formò sempre piccola quantità, anzi non se ne ottenne affatto quando, nell'eseguire la reazione in presenza di cloruro di alluminio, si tralasciò il riscaldamento a b. m.

Per isolare questi tre composti dal prodotto della reazione sopra descritta, decantammo prima il CS_2, e aggiungemmo ghiaccio finamente pestato alla massa rossa semisolida restata nel palloncino.

Questa con forte sviluppo di calore si convertì in una sostanza oleosa rossa poco solubile nell'acqua fredda.

Estraemmo con etere e lavammo l'etere più volte con una soluzione di NaOH finchè la soda non restò quasi scolorata. In tal modo rimase nell'etere tutto l'etere tetrametilico, mentre nella soda si disciolsero l'etere trimetilico e l'etere dimetilico.

Etere tetrametilico. — Dopo aver fatto distillare l'etere, ottenemmo come residuo un olio rosso (gr. 3) che restò tale anche conservandolo per più di un mese. Raffreddandolo infine con CO_2 solida ed etere, divenne solido cristallino.

Etere trimetilico e dimetilico. — Alla soluzione di soda che li aveva estratti dalla soluzione eterea, aggiungemmo HCl. Precipitò una sostanza giallo-bruna di aspetto cristallino (in tutto gr. 9) che facemmo cristallizzare da molta acqua bollente, da cui per raffreddamento si depositò bene cristallizzata con punto di fusione incerto tra 100° e 140°.

Anche ad occhio nudo potemmo accorgerci che questo prodotto era una mescolanza costituita da una polvere di color giallo vivo e da cristalli ben formati di color giallo chiaro.

Per separare queste due sostanze disciogliemmo la mescolanza nel benzolo caldo e alla soluzione aggiungemmo ligroina. In tali condizioni si precipitò quasi completamente la sostanza gialla fusibile a più alta temperatura (etere dimetilico).

Concentrando poi molto la soluzione filtrata e lasciandola raffreddare, ottenemmo bellissimi cristalli di color giallo chiaro della sostanza fusibile a temperatura più bassa (etere trimetilico).

Queste due sostanze furono poi purificate nella maniera che più avanti descriveremo.

Etere dimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Per separarlo completamente dall'etere trimetilico che lo accompagnava, lo sciogliemmo di nuovo nel benzolo e lo facemmo precipitare con etere di petrolio; infine lo facemmo cristallizzare due volte dall'alcool diluito caldo. Per raffreddamento si depositò una polvere cristallina di color giallo vivo, fusibile a 162°-163°. La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Calcolato % per $C_{10}H_{12}O_5$		Trovato
C	56,60	56,44
H	5,66	5.69

Si scioglie in KOH dando una soluzione gialla. Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione giallo-aranciata. Aggiungendo HNO_3 alla soluzione solforica si ha una intensa colorazione rossa.

Acetil-derivato dell'etere dimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Riscaldammo a ricadere in un palloncino una mescolanza di gr. 0,5 di etere dimetilico con gr. 1 di acetato sodico fuso e cc. 5 di anidride acetica.

Dopo due o tre ore di riscaldamento facemmo distillare nel vuoto a b. m. l'eccesso di anidride acetica, riprendemmo il residuo con circa cc. 20 di acqua, lo facemmo bollire con carbone animale e filtrammo.

Per raffreddamento si depositò una sostanza bianca cristallina che dopo un'altra cristallizzazione nell'acqua bollente presentò il punto di fusione costante 110°-112°.

Etere trimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Riuscimmo ad ottenerlo puro e privo dell'etere dimetilico, che in piccola quantità l'accompagnava, facendolo cristallizzare due volte nell'acqua bollente in cui a freddo è meno solubile dell'etere dimetilico che resta nell'acqua madre. L'ottenemmo così in cristalli prismatici, leggermente giallognoli, fusibili a 105°-107°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante fu analizzata:

Calcolato °/₀ per $C_{11}H_{14}O_8$		Trovato
C	58,40	58,32
H	6,19	6,05

È molto solubile nell'acetone. Nella ligroina, nel benzolo e nell'alcool si scioglie un po' più facilmente dell'etere dimetilico. Nell'acqua invece è meno solubile. Si scioglie nell'idrato sodico dando una soluzione debolmente gialla.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla (non aranciata).

Aggiungendo HNO_3 alla soluzione solforica si ha una intensa colorazione rossa.

Acetil-derivato dell'etere trimetilico del 2-3-4-6 tetraossi-acetofenone.

Questa sostanza fu preparata in maniera identica a quella precedentemente descritta per l'acetil derivato dell'etere dimetilico. La purificammo sciogliendola in acqua bollente, dalla quale si depositò cristallizzata in aghetti bianchi fusibili a 106°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Calcolato °/₀ per $C_{13}H_{16}O_8$		Trovato
C	58,20	57,95
H	5,97	5,99

Il *benzoilderivato dell'etere trimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone* fu preparato facendo agire il cloruro di benzoile sull'etere trimetilico

sciolto in NaOH. Dopo essere stato cristallizzato nell'alcool diluito, presentò il punto di fusione 120°-122°.

Etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone.

Il tetrametossi-acetofenone si scioglie molto facilmente nel benzolo e nel cloroformio; è insolubile nell'etere di petrolio. Si scioglie nell'acido solforico concentrato dando una soluzione gialla che diviene rossa intensa per aggiunta di HNO_3.

Lo potemmo ottenere puro per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito o anche dall'acqua bollente, nella quale però è poco solubile.

Fonde a 43°-45°.

Bolle inalterato a circa 310° a pressione ordinaria, e per raffreddamento si condensa bianco cristallino.

La sostanza fu seccata sull'acido solforico nel vuoto fino a peso costante e analizzata:

Calcolato % per $C_{12}H_{16}O_5$		Trovato
C	60,00	59,88
H	6,66	6,61

Semicarbazone dell'etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone.

Ad una soluzione alcoolica concentrata di gr. 0,5 di tetrametossi-acetofenone aggiungemmo una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,5 di cloridrato di semicarbazide e gr. 0,5 di acetato di potassio. Agitammo la mescolanza mantenendola a temperatura ordinaria. Dopo pochi minuti si depositò il semicarbazone (gr. 0,4) che filtrammo, e facemmo cristallizzare nell'alcool diluito. Si ottenne in aghetti bianchi fusibili a 128°-130°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Calcolato % per $C_{13}H_{19}O_5N_3$		Trovato
N	14,14	14,14

2'-3'-4'-6'-tetrametossi-calcone.

Per preparare questo composto sciogliemmo in cc. 10 di alcool quantità equimolecolari di tetrametossi-acetofenone (gr. 1,10) e di aldeide benzoica (gr. 0.5), e alla soluzione aggiungemmo poi cc. 2 di NaOH al 50 % lasciando stare a temperatura ordinaria e agitando spesso la mescolanza.

Dopo breve tempo, mentre il liquido diventava rosso scuro, si depositò un olio che dopo qualche ora divenne pastoso, e si rapprese infine in una massa granulosa giallastra.

Filtrammo per separare questo prodotto della reazione, e lo facemmo cristallizzare due volte dall'alcool diluito caldo.

Per raffreddamento si depositò in aghetti di colore giallo assai chiaro disposti a ciuffi che cominciarono a rammollirsi a 70° e si fusero a 74°-75°.

La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Calcolato °/₀ per $C_{19}H_{20}O_5$	Trovato
C 69,50	69,22
H 6,00	5,96

È molto solubile nel benzolo anche a freddo.

Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rossa aranciata.

4-2'-3'-4'-6'-pentametossi-calcone.

Questa sostanza fu preparata come la precedente, usando gr. 2 di tetrametossi-acetofenone e gr. 1,37 di aldeide anisica.

Il prodotto ottenuto lo purificammo facendolo cristallizzare nell'alcool diluito dal quale si depositò in aghetti di colore giallo paglierino che si fusero a 88°-90° previo rammollimento.

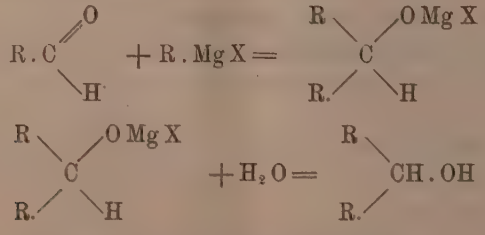
La sostanza fu seccata nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Calcolato °/₀ per $C_{20}H_{22}O_5$	Trovato
C 67,03	67,33
H 6,14	6,19

Nell'acido solforico concentrato si discioglie con colorazione rossa aranciata.

Chimica. — *Azione del bromuro di fenilmagnesio sull'enantolo* (1). Nota di U. Colacicchi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Fra i numerosi lavori compiuti sull'enantolo o aldeide eptilica, non mancano quelli riguardanti il suo comportamento coi composti organomagnesiaci. E sebbene in numero abbastanza limitato, pure dimostrano che l'enantolo reagisce assai bene coi magnesioalchilalogenuri di Grignard, dando luogo, a seconda delle condizioni d'esperienza, alla formazione di alcoli secondarî, secondo lo schema seguente (2):



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Grignard, Compt. rend. (130), 1322, an. 1900.

o a quella di composti a doppio legame derivanti da eliminazioni di una molecola d'acqua dall'alcool formatosi. Così Gerard (1) ottenne l'n-etilesilcarbinolo, e Klages (2) il ψ-eptenilanisolo facendovi reagire rispettivamente l'ioduro di etil- e di anisilmagnesio. Io mi sono servito della prima di queste reazioni per ottenere l'esilfenilcarbinolo, facendo agire il bromuro di fenilmagnesio sull'enantolo.

Questo alcool secondario non era noto, e l'ho caratterizzato a mezzo di alcuni derivati. Ossidato con la miscela di Beckmann, ha dato il corrispondente chetone identico a quello preparato per altra via da Auger e del quale ho confermato i dati fisici e preparato alcuni nuovi derivati.

Parte sperimentale

Fenilesilcarbinolo.

$$CH_3(CH_2)_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=O\\ \diagdown H\end{matrix} + C_6H_5MgBr \longrightarrow CH_3(CH_2)_5C.H.OH.C_6H_5$$

Il bromuro di fenilmagnesio è stato preparato seguendo il metodo generale e con le seguenti proporzioni: grammi 27,5 di bromobenzolo; gr. 4,6 di magnesio, e gr. 125 di etere anidro. Cessato lo sviluppo di calore dovuto alla formazione di questo sale e lasciato il tutto a sè qualche ora perchè la reazione fosse completa, ho aggiunto goccia a goccia gr. 20 di enantolo da me preparato (3). La reazione è avvenuta vivacemente con sviluppo di calore, ed è stata poi terminata scaldando per circa un'ora a bagnomaria. La soluzione eterea leggermente colorata in verde venne decomposta aggiungendo acido solforico diluito a piccole porzioni, e mantenendo il recipiente a bassa temperatura. Lo strato etereo venne separato dalla soluzione acquosa sottostante mediante imbuto a rubinetto e seccata su cloruro di calcio. Eliminato l'etere per distillazione a bagnomaria, il residuo fu sottoposto a distillazione frazionata a pressione ridotta. Quassi tutto il prodotto passa a 170°-180° e 45 mm. ed alla seconda distillazione si ottiene il prodotto puro bollente esattamente a 175°-176° e 40 mm.

È un liquido di una debolissima colorazione giallastra, la quale non è visibile quando è perfettamente puro: ha odore aromatico non disgustoso e sapore amaro. Bolle a 156° a 25 mm., a 176° a 40 mm. e 275° alla pressione normale. La sua densità è di 0,9455, e l'indice di rifrazione è $n_{giallo} = 1{,}501$ [6]. Esso è il fenilesilcarbinolo a cui compete la formula $C_{13}.H_{20}O$, che è stata confermata dall'analisi.

(1) Gerard, Chem. Zeit. (1398), an. 1907.

(2) Klages, Ber., *37*, 3987, an. 1904.

(3) L'enantolo è stato preparato distillando sotto pressione l'olio di ricino bianco secondo le indicazioni di Bussi. Ann. 60, 246.

Infatti gr. 0,2277 di sostanza diedero gr. 0,6762 di CO_2 e gr. 0,2135 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{20}O$		Trovato
C	81,25	81,00
H	10,42	10,42

Azione dell'isocianato di fenile e del fenilsenfolo sul fenilesilcarbinolo.

Per caratterizzare la natura alcoolica del prodotto sopra descritto, ne ho preparato il feniluretano e il feniltiouretano corrispondenti per azione su di esso dell'isocianato di fenile e del fenilsenfolo, poichè questi reattivi si prestano molto bene per il riconoscimento di derivati ossidrilici dando dei prodotti ben cristallizzati e facilmente purificabili.

Quantità equimolecolari di alcool ed isocianato fenilico furono scaldate per qualche tempo alla temperatura del bagnomaria, in una bevuta munita di refrigerante a ricadere ed al riparo assoluto dell'umidità. Per raffreddamento si separa una sostanza solida che si purifica dall'etere di petrolio leggero, bollente, nel quale è poco solubile. È abbastanza solubile in etere ed alcool, insolubile in acqua, e cristallizzata dall'etere di petrolio si presenta in forma di cristalli raggruppati a rosette di color bianco splendente; fonde a 77°.

La formula che gli compete è data dalla reazione seguente:

$$CH_3(CH_2)_5CHOH.C_6H_5 + CON.C_6H_5 = CH_3(CH_2)_5CH\begin{matrix}C_6H_5\\O.CONH.C_6H_5\end{matrix}$$

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Grammi 0,2016 dl sostanza diedero cc. 8.2 di N misurato sull'acqua a 16° e 744,5 mm.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{20}H_{25}O_2N$		Trovato
N	4,51	4,71

Il fenilesilcarbinolo ed il fenilsenfolo scaldati a lieve calore per breve tempo, hanno dato luogo alla formazione del corrispondente tiouretano:

$$CH_3(CH_2)_5CH\begin{matrix}C_6H_5\\O.CSNHC_6H_5\end{matrix}$$

che è una sostanza insolubile in acqua, solubile in alcool e cristallizzabile dall'alcool diluito in belle lamine splendenti, che fondono a 147°.

L'esilfenilcarbinolo, scaldato per qualche ora a ricadere con iodio e in presenza di fosforo rosso, ha dato il corrispondente ioduro sotto forma di un liquido quasi inodoro che distilla alla temperatura di 140° e 38 mm. di pressione; ed una sostanza che passa tra 290° e 360° e si presenta sotto l'aspetto di un liquido denso opalescente, solubile in etere solamente a caldo, che brucia con fiamma luminosa e fuliginosa e possiede un forte odore di acetilene. Esso probabilmente è un idrocarburo.

Ossidazione dell'esilfenilcarbinolo.

Fenilesilchetone.

$$CH_3(CH_2)_5CHOH.C_6H_5 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CO.C_6H_5.$$

Ho usata la miscela di Beckmann, che è l'ossidante che più si conviene per il passaggio dagli alcoli secondarî ai corrispondenti chetoni.

Fu preparata colle seguenti proporzioni: bicromato potassico gr. 7,4; acido solforico concentrato gr. 6,2; acqua gr. 46, e su di essa contenuta in un pallone di 300 cc. furono fatti cadere goccia a goccia, sempre agitando e mantenendola ad una temperatura di 55° circa, grammi 5,5 di fenilesilcarbinolo. La reazione è avvenuta lentamente, e il liquido si è colorato in bruno-scuro per la formazione di composto cromico. Galleggia sulla miscela un olio che fu estratto con etere e seccato su $CaCl_2$ fuso.

Frazionato per distillazione alla pressione di 30 mm., ha dato un liquido che bolle a 160°, e, alla pressione normale, passa a 277°. È solido alla temperatura di 17° circa. Il suo odore aromatico è caratteristico; è quasi incoloro o debolmente colorato in verdastro, ed ha un indice di rifrazione $n_{giallo} = 1{,}505$ [6].

Questo chetone fu preparato da Auger (1) per azione del cloruro di enantile sul benzolo in presenza di $Al.Cl_3$ e i punti di fusione e di ebollizione concordano esattamente con quelli da me trovati. Egli ne descrive solo l'ossima; io ho creduto conveniente caratterizzarne la sua natura chetonica a mezzo di altri derivati; il p-nitrofenilidrazone e il semicarbazone.

Azione del cloridrato di semicarbazide sull'esilfenilchetone.

Una grammimolecola di fenilesilchetone si combina con una di cloridrato di semicarbazide in presenza di una corrispondente quantità di acetato potassico, dando il semicarbazone corrispondente al chetone impiegato.

$$CH_3(CH_2)_5COC_6H_5 + H_2N.NHCONH_2 = CH_3(CH_2)_5C\begin{matrix}C_6H_5\\ \diagdown\\ N.NHCONH_2\end{matrix}$$

La soluzione idroalcolica limpida di cloridrato di semicarbazide, acetato potassico e chetone è stata tenuta in stufa per 50 ore alla temperatura

(1) Auger, Bl., 47-50.

di 40°-45° circa. Svaporato da questa soluzione la maggior parte dell'alcool e diluito con acqua, ho ottenuto un composto fioccoso bianco, solubile in alcool ed etere, insolubile in acqua e cristallizzabile dall'alcool diluito in begli aghi incolori fusibili a 118°-119°. La formula che gli spetta è stata confermata dall'analisi. Infatti:

I. Grammi 0,2493 di sostanza hanno dato gr. 0,6240 di CO_2 e gr. 0.1982 di H_2O.

II. Grammi 0,1765 di sostanza hanno dato cc. 27 di N misurato sull'acqua a 20° e 731,6 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{14}H_{21}ON_3$	%	Trovato
C	68,26	68,02
H	8,50	8,83
N	17,02	17,20

Azione della p-nitrofenilidrazina sull'esilfenilchetone.

La soluzione alcoolica di una molecola di p-nitrofenilidrazina trattata con una corrispondente quantità di fenilesilchetone in presenza di qualche goccia di acido acetico, e scaldata a ricadere a bagnomaria per qualche ora, ha dato per raffreddamento un composto giallo che è il p-nitrofenilidrazone del chetone impiegato.

$$CH_3(CH_2)_5COC_6H_5 + H_2N.NHC_6H_4NO_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5C\begin{matrix}C_6H_5\\ \diagup\!\!\diagdown \\ N.NHC_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Cristallizza in aghi splendenti gialli, dal benzolo, e fonde a 127°-128°.

Una determinazione di azoto ha dato risultati concordanti per la formula $C_{19}H_{23}N_3O_2$. Infatti:

Grammi 0,1080 di sostanza hanno svolto cc. 12,7 di N misurato sull'acqua a 21° e 741,7 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{19}H_{23}N_3O_2$	%	Trovato
N	12,93	13,14

Nell'Istituto farmacologico di questa Università, diretto dal professore G. Coronedi, che sentitamente ringrazio, sono state eseguite alcune indagini preliminari, intorno all'azione fisiologica del fenilesilcarbinolo e del fenilesilchetone a proposito delle quali mi viene comunicato quanto segue:

1) La tossicità dell'alcool supera alquanto quella del chetone tanto negli animali a sangue freddo (*rana esculenta*), quanto in quelli a sangue caldo (*Mus musculus*).

2) L'azione dell'alcool e del chetone, se diversifica quantitativamente, appare qualitativamente la stessa. Trattasi di uno stato di progressiva de-

pressione, che arriva sino alla paralisi dei centri nervosi cerebro-spinali e bulbari, con prevalenza dell'azione sull'encefalo, per lo meno all'inizio.

Il sistema nervoso motore periferico ed i muscoli non sono invece colpiti.

3) Tanto la frequenza, quanto l'ampiezza del battito cardiaco vanno in modo progressivo diminuendo, non per altro nella stessa proporzione, e si arriva fino all'arresto del cuore in diastole.

Mi è grato ringraziare pubblicamente la signorina Maria Marini, laureanda in chimica, per l'opera diligente prestatami nella esecuzione di questo lavoro.

Fisiologia. — *Influenza della luce sulla iperglobulia dell'alta montagna* (1). Nota II del dott. Tullio Gayda, presentata dal Socio A. Mosso.

In una Nota precedente (2) ho dimostrato che l'iperglobulia periferica dell'alta montagna può temporaneamente subire una diminuzione ed anche una scomparsa, quando venga esclusa la luce.

Si presenta ora la questione se questi mutamenti osservati nel sangue periferico siano solo relativi, cioè dipendano da una ineguale distribuzione degli elementi del sangue, o se essi siano assoluti, cioè si riferiscano alla totalità del sangue. Per risolvere questa questione ho dissanguato dalla carotide i conigli sottoposti agli esperimenti, dopochè erano stati tenuti un certo numero di giorni parte alla luce e parte all'oscurità: ho eseguito un conteggio di globuli rossi ed un dosaggio di emoglobina nel sangue centrale che così si raccoglieva dalla carotide, ed ho determinato infine la quantità totale di sangue e il contenuto in ferro del fegato.

Per queste ricerche ho adoperato i metodi seguenti:

Il conteggio dei globuli rossi era eseguito coll'apparecchio di Thoma-Zeiss, e la quantità di emoglobina era determinata coll'emometro di Fleischl-Miescher. Il sangue centrale era aspirato direttamente nelle pipette all'uscita da una cannula innestata nella carotide. Veniva adoperato solo il sangue che usciva subito in principio del salasso.

Il volume totale del sangue si determinava colorimetricamente in base al contenuto in emoglobina totale, seguendo in parte un metodo già adoperato

(1) Lavoro eseguito nei Laboratorî scientifici « Angelo Mosso » sul Monte Rosa.

(2) T. Gayda, *Influenza della luce sull'iperglobulia dell'alta montagna*. Rend. della R. Accad. dei Lincei fasc. X, 2° sem., 1910

da Bunge (1). Dissanguato l'animale per la carotide, e conosciuto il volume del sangue uscito, si tagliava colle forbici, i pezzi piccoli quanto più era possibile, tutto il corpo dell'animale, lasciando da parte solo la pelle, il canale digerente dal cardias all'ano, ed il fegato. Quest'ultimo, dopo essere stato allontanato dalla cistifellea e pesato, era tagliato a pezzi separatamente e privato del sangue lavandolo con soluzione fisiologica; veniva quindi conservato per il dosaggio del ferro. La soluzione di lavaggio si mescolava poi con la poltiglia risultante dalla divisione del corpo. Della pelle e del canale digerente invece non si calcolava il contenuto in emoglobina, poichè, come fa notare Bunge, le impurezze della pelle e le sostanze coloranti del contenuto intestinale disturbano la determinazione colorimetrica,; onde trattandosi di ricerche comparative, conviene non tener conto di questa quantità di emoglobina. I pezzi, appena tagliati, si gettavano subito in acqua fredda per evitare la coagulazione del sangue: quindi si tritavano in un mortaio e si estraevano con acqua per mezza giornata al freddo per impedire la liquefazione del grasso. Si separava l'estratto colandolo attraverso a tela, si eseguivano altre due estrazioni, si determinava il volume totale degli estratti, si filtrava una parte di questi una volta sola al freddo con un piccolo filtro gettando via le porzioni che filtravano prima. Si otteneva così un liquido limpido, in cui si poteva eseguire il dosaggio dell'emoglobina coll'emometro di Fleischl-Miescher. La quantità totale di emoglobina risultava dalla somma della quantità di emoglobina trovata nell'estratto acquoso e di quella contenuta nel volume di sangue estratto dalla carotide. Quest'ultima quantità era calcolata in base alla media del contenuto percentuale in emoglobina del sangue periferico e centrale, perchè si supponeva che il sangue ottenuto col dissanguamento dell'animale fosse, come quello ritrovato nell'estratto acquoso, un miscuglio di periferico e di centrale. In base a queste stesse supposizioni, si poteva calcolare infine dalla quantità totale di emoglobina il volume totale del sangue.

Il dosaggio del ferro nel fegato veniva eseguito portando questo a secco a bagno maria e incenerendo con nitrato di potassio il residuo. Le ceneri erano sciolte a caldo nell'acido cloridrico concentrato; dalla soluzione convenientemente diluita veniva precipitato, con aggiunta di ammoniaca, il ferro allo stato idrato. Il precipitato era raccolto su di un filtro, lavato, sciolto in acido solforico diluito; il ferro, ridotto, con una corrente di idrogeno solforato, allo stato di solfato ferroso, era dosato, secondo Margueritte, col permanganato di potassio.

Nelle tabelle seguenti sono raccolti i risultati delle singole determinazioni:

(1) G. v. Bunge, *Die Assimilation des Eisens aus den Cerealien.* Zeitschr. f. physiol. Chem. *25*, 36 (1898).

Tabella I.

Conigli	Condizioni dello esperimento	Sangue periferico			Sangue centrale		
		Numero dei globuli rossi	Emoglobina %	Emoglobina per miliardo di globuli rossi mgr.	Numero dei globuli rossi	Emoglobina %	Emoglobina per miliardo di globuli rossi mgr.
Bianco . .	Oscurità .	5.850.000	10,16	17,4	5.800.000	10,05	17,3
» . .	Luce . . .	6.980.000	11,40	16,3	5.891.000	9,50	16,1
Nero . . .	Oscurità .	6.766.000	11,71	17.3	5.892.000	10,02	17,0
» . .	Luce . . .	7.028.000	11,99	17,1	5.993.000	10,25	17,1
Fulvo . .	Oscurità .	7.250.000	12,10	16,7	6.091.000	10,32	16,9
» . .	Luce . . .	7.633.000	13,06	17,1	6.100.000	10,49	17,2

Dalla tabella I risulta che i mutamenti presentati dal sangue degli animali sottoposti agli esperimenti sono semplicemente periferici. Il sangue centrale degli animali delle singole coppie contiene lo stesso numero di globuli rossi nell'unità di volume. I globuli del sangue centrale hanno sensibilmente lo stesso contenuto in emoglobina che quelli del sangue periferico. Il numero dei globuli del sangue centrale è, in tutti gli animali, minore di quello dei globuli del sangue periferico. Questo fatto dimostra che l'iperglobulia dell'alta montagna è solo periferica e manca nei grossi vasi, in accordo con quanto hanno osservato Armand-Delille e Mayer [1], Foà [2], Guillemard e Moog [3] ed altri. All'opposto, Egger [4], Karcher, Veillon e Suter [5], e Abderhalden [6] avrebbero trovato che il numero dei globuli rossi è uguale tanto nel sangue dei grossi vasi che in quello dei capillari.

Se, conosciuto ora anche il numero dei globuli rossi del sangue centrale, si paragona lo stato generale del sangue degli animali lasciati alla luce con quello corrispondente degli animali tenuti all'oscuro, parrebbe risultare che o nei primi ha avuto luogo realmente un aumento assoluto del numero dei globuli rossi, o negli ultimi una distruzione di questi. Il volume totale del

[1] P. Armand-Delille et A. Mayer, *Expériences sur l'hyperglobulie des altitudes.* Compt. rend. de la Soc. de Biol., *54*, 1187 (1902). — *Nouvelles expériences sur l'hyperglobulie des altitudes*, Compt. rend. de la Soc. de Biol., *55*, 1253 (1903). — *Expériences sur l'hyperglobulie des altitudes.* Journ. de physiol. et de pathol. gén. *6*, 466 (1904).

[2] C. Foà, *I mutamenti del sangue sull'alta montagna.* Rend. della R. Accad. dei Lincei, (5), 12, 2° sem., 404 (1903).

[3] H. Guillemard et R. Moog, *Observations faites au mont Blanc sur l'hyperglobulie des altitudes.* Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, 142, 64 (1906). — *Nouvelles observations faites au mont Blanc sur l'hyperglobulie des altitudes.* Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, 143, 631 (1906). — *Observations faites au mont Blanc sur les variations du sang aux hautes altitudes.* Journ. de physiol. et de pathol. gén. *9*, 17 (1907).

[4] F. Egger, *Beobachtungen an Menschen und Kaninchen über den Einfluss des Klimas von Arosa Graubünden*, 1890 m.) *auf das Blut.* Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. *39*, 426 (1897).

[5] J. Karcher, E. Veillon und F. Suter, *Ueber die Veränderungen des Blutes beim Uebergang von Basel* (226 m.) *nach Champéry* (1052 m), *Serneus* (986 m.) *und Langenbruck* (700 m.). Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.. *39*, 441, 1897.

[6] E. Abderhalden, *Ueber den Einfluss des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes.* Zeitschr. f. Biol. *43*, 125 (1902).

Tabella II.

Conigli	Condizioni dell'esperimento	Peso dell'animale totale gr.	Peso dell'animale senza pelle e intestini gr.	Sangue estratto dalla carotide cm³	Emoglobina del sangue estratto dalla carotide gr.	Emoglobina dello estratto acquoso gr.	Emoglobina totale gr.	Emoglobina in 1000 gr. del corpo gr.	Volume del sangue totale cm³	Volume del sangue in 1000 gr del corpo cm³	Numero dei globuli rossi in 1000 gr. del corpo milioni	Fegato Peso gr.	Fegato Ferro totale mgr.	Fegato Ferro in 100 gr. mgr.
Bianco . .	Oscurità . .	1678	961	67,5	6,8209	2,2820	9,1029	9,4723	90,08	93,74	546.035	54,2	6,93	12,79
» . . .	Luce . . .	1579	937	64,4	6,7298	1,6613	8,3912	8,9554	80,30	85,70	551.522	53,6	5,87	10,95
Nero . . .	Oscurità . .	1640	992	54,1	5,8780	1,7298	7,6078	7,6792	70,02	70,58	446.701	62,5	4,53	7,25
» . . .	Luce . . .	1657	1024	57,1	6,3195	1,5535	7,9030	7,7178	71,07	69,40	451.829	51,3	4,27	8,32
Fulvo . . .	Oscurità . .	2147	1391	84,2	9,4388	2,5029	11,9417	8,5850	106,53	76,59	510.894	98,5	10,13	10,28
» . . .	Luce . . .	2224	1419	83,0	9,7732	1,7267	11,4999	8,1042	97,66	68,82	472 553	60,3	7,73	12,82

sangue ed il contenuto in ferro del fegato potranno fornire un criterio per risolvere la questione.

Ora il volume del sangue, riferito a 1000 gr. del peso del corpo, come risulta della tabella II, si trova minore, sebbene in grado leggero, negli animali lasciati in luce. Questo fatto farebbe quindi pensare che l'aumento del numero dei globuli rossi osservato in questi animali sia solo relativo e sia in rapporto con una diminuzione di volume del plasma, ma non escluderebbe ancora in una maniera decisiva che un certo aumento assoluto abbia luogo. Occorre ancora conoscere, per mezzo del calcolo, il numero dei globuli rossi contenuto in 1000 gr. del peso del corpo. Ora questo risulta essere sensibilmente lo stesso per gli animali delle singole coppie. L'aumento dei globuli rossi adunque è solo apparente e si può riferire ad una diminuzione di volume del plasma.

D'altra parte, anche il contenuto in ferro del fegato dimostra che negli animali tenuti all'oscuro non ha avuto luogo una distruzione di globuli rossi; infatti esso non è maggiore in questi animali che in quelli lasciati alla luce, ma oscilla in tutti intorno al valore di 9 mgr. per 100 gr. di fegato, che Salkowski (1) e Scaffidi (2) hanno trovato nei conigli normali. Bürker (3) avrebbe invece trovato che in montagna, nei conigli, il ferro del fegato, dopo un aumento iniziale diminuisce fin sotto la norma.

Se sotto l'influenza dell'alta montagna ha avuto luogo una reale neoformazione di globuli rossi, questa deve essere succeduta tanto negli animali lasciati alla luce, quanto in quelli tenuti all'oscuro. A questo proposito è da notare che gli animali sottoposti agli esperimenti, presentavano sempre il midollo delle ossa più rosso che normalmente non sia.

La quantità totale di emoglobina, riferita a 1000 gr. del peso del corpo, varia nei singoli animali anche dello stesso ceppo. Queste differenze devono essere considerate come individuali, e tali sono anche quelle osservate nel contenuto in emoglobina dei globuli rossi. I valori da me ottenuti per la quantità totale di emoglobina, corrispondono abbastanza con quelli riportati da Abderhalden (4) per conigli di Basilea e conigli portati a St. Moritz, e dimostrano quindi che, anche se per l'influenza dell'alta montagna ha avuto luogo una neoformazione di globuli rossi, questa è stata molto leggera.

Dalle ricerche eseguite risulterebbe adunque che la diminuzione e la scomparsa dell'iperglobulia periferica dell'alta montagna, temporaneamente prodotte dall'esclusione della luce, avvengono non per una distruzione di globuli rossi, ma per un aumento di volume del plasma che tende a ristabilire la normale distribuzione dei globuli rossi.

(1) E. Salkowski, *Ueber die Paranucleinsäure aus Casein.* Zeitschr. f. physiol. Chem. *32*, 260 (1901).

(2) V. Scaffidi, *Ueber die Vertheilung des Eisens in der Leber.* Zeitschr. f. physiol. Chem. *54*, 448 (1908).

(3) K. Bürker, *Die physiologischen Wirkungen des Höhenklimas.* Pfüger's Arch., *105*, 480 (1904).

(4) E. Abderhalden, loc. cit.

Graffenberger (1) e Oerum (2) trovarono invece che l'esclusione della luce all'infuori della montagna produce una diminuzione del volume del sangue. Ciò va spiegato col fatto che in montagna l'azione della luce è complicata da quella di altri fattori.

Ora si può domandare per quale meccanismo si produca, sotto l'influenza della luce una diminuzione di volume del plasma. Questa deve trovare la sua ragione probabilmente nella dilatazione provocata dalla luce nei vasi superficiali, che ha per effetto di far trasudare una maggiore quantità di plasma sanguigno dei vasi, cagionando un aumento nella formazione della linfa. È stato dimostrato infatti che la vasodilatazione produce un maggior trasudamento di linfa. Così Pugliese (3), provocando una forte dilatazione vasale col taglio del bulbo o coll'embolizzamento di questo, ottenne un aumento nel deflusso della linfa del dòtto toracico.

Alla dilatazione provocata dalla luce nei vasi superficiali conseguirebbe poi un rallentamento della velocità del sangue, che favorirebbe il depositarsi dei globuli rossi specificamente più pesanti del plasma ed aumenterebbe la iperglobulia periferica.

Questi fatti dimostrano adunque quale sia la parte spettante alla luce nell'alta montagna nel determinare i mutamenti del sangue. A produrre questa azione concorrono certamente anche altri fattori, come la diminuita pressione atmosferica, la temperatura, ecc., ai quali va forse legata maggiore importanza che non alla luce; tuttavia, anche i fatti sopra esposti possono portare un contributo alla conoscenza della natura e delle origini delle variazioni del sangue nell'alta montagna. Risulta infatti da essi che l'iperglobulia del sangue nell'alta montagna è solamente periferica e non la si riscontra nel sangue centrale; l'aumento del numero dei globuli rossi non è assoluto, ma dipende da una diminuzione di volume del plasma e da un rallentamento della velocità del sangue nei vasi superficiali dilatati. L'iperglobulia periferica non può quindi essere spiegata, secondo la teoria di Zuntz (4), semplicemente con una inuguale distribuzione dei globuli rossi, ma necessita una diminuzione di volume del sangue. Questa diminuzione, d'altra parte, non può

(1) L. Graffenberger, *Versuche über die Veränderungen welche der Abschluss des Lichts in der chemischen Zusammensetzung des thierischen Organismus und dessen Stickstoff-Umsatz hervorruft.* Pflüger's Arch. *53*, 238 (1893).

(2) H. P. T. Oerum, *Ueber die Einwirkung des Lichts auf das Blut.* Pflüger's Arch. *114*, 1 (1906).

(3) A. Pugliese, *Nuovo contributo allo studio della formazione della linfa*; *Linfa e funzione vasomotoria.* Ricerche di Biologia pubblicate per il XXV anniversario cattedratico di P. Albertoni. Bologna, 1901, pag. 203. — Arch. Ital. de Biol. *38*, 421 (1902).

(4) N. Zuntz, *Diskussion zum Vortrage von Grawitz.* Berl. Klin. Wochenschr. 1895, 748; Schunburg und Zuntz, *Zur Kenntnis der Einwirkungen des Hochgebirges auf den menschlichen Organismus.* Pflüger's Arch., *63*, 461 (1896).

riferirsi, come sostiene Grawitz (1), ad una perdita di acqua per maggiore evaporazione, perchè al contrario, come fa notare Foà (2), l'organismo esala meno vapor d'acqua nell'aria rarefatta che non alla pressione ordinaria. Bunge (3) ammette un aumento del numero dei globuli rossi in seguito a fuoruscita di plasma dei vasi per restringimento di questi. Abderhalden (4), che sostiene questa teoria, ha infatti trovato diminuito il volume del sangue in montagna e aumentato il residuo secco del siero, mentre la quantità totale di emoglobina non era sensibilmente variata; e conchiude quindi che l'aumento del numero dei glubuli rossi non è assoluto, ma dipende, secondo la teoria di Bunge, da un restringimento dei vasi con successiva fuoruscita di plasma povero di sostanze secche. Ora non è necessario ammettere questa contrazione dei vasi, che anzi in montagna sono dilatati e questa vasodilatazione può spiegare da sola le variazioni che si verificano nel sangue. I fatti da me osservati concordano invece con quanto ha constatato Foà (5), secondo il quale l'iperglobulia periferica dell'alta montagna è dovuta al ristagno del sangue nei vasi superficiali dilatati, onde i globuli rossi circolano meno attivamente e si depositano nei capillari.

Botanica. — *Vitalità dei semi nel terreno e il suo rapporto col grado di infestività delle specie spontanee.* Nota preventiva del dott. Ottavio Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) E. Grawitz, *Ueber die Einwirkungen des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes.* Berl. Klin. Wochenschr., 1895, 713, 740.

(2) C. Foà, *Critica sperimentale delle ipotesi emesse per spiegare l'iperglobulia dell'alta montagna.* Rend. della R. Accad. dei Lincei, (5), 12, 2° sem., 483 (1903).

(3) G. v. Bunge, *Ueber die Eisentheraphie.* Verh. d. 13 Kongresses f. innere Mediz., (1895), 192.

(4) E. Abderhalden, loc. cit.; *Weitere Beiträge zur Frage nach der Einwirkung des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes.* Zeitschr. f. Biol., *43*, 443 (1902).

(5) C. Foà, loc. cit.

Botanica. — *La partenocarpia nello Schinus Molle L.* Nota di B. Longo, presentata dal Socio R. Pirotta.

Nell'Orto Botanico di Siena sono coltivati alcuni esemplari di *Schinus Molle* L., dei quali però finora non ha fiorito che un solo esemplare, quello più vecchio. Esso è pistillifero; e, non ostante che per mancanza di stami non si abbia impollinazione e quindi fecondazione, io l'ho veduto, da che sono a Siena, sempre fruttificare. Interrogati in proposito i giardinieri, anch'essi mi hanno detto che tutti gli anni l'hanno veduto portare frutti. Ho esaminato i frutti (drupe) di questi ultimi anni ed ho trovato che essi giungono a perfetta maturità e si presentano affatto simili a quelli fecondati: hanno la medesima grossezza; inoltre hanno ugualmente sviluppato e costituito il pericarpio; però, aperti, si trovano privi del seme, e soltanto all'apice della cavità delimitata dall'endocarpio si osservano ancora i resti dell'ovulo non fecondato. Ho potuto esaminare perfino i frutti di diciotto anni fa, cioè del 1892, che per caso erano conservati in un barattolo, e li ho trovati come quelli su descritti: col pericarpio, cioè, bene sviluppato, ma privi di seme.

Quest'anno ho voluto studiare il fenomeno più da vicino e fissare inoltre il materiale nei diversi stadî per lo studio microscopico. Premetto che mi sono assicurato che nè in Siena, nè nei dintorni della città si coltiva alcuna pianta di *Schinus Molle* L. Neppure quest'anno gli altri esemplari più giovani hanno cominciato a fiorire: soltanto, come al solito, l'esemplare pistillifero in parola nell'estate ha fiorito e nell'autunno ha fruttificato. Per quanta cura abbia messo nell'osservazione, non ho potuto vedere alcun fiore staminifero tra quelli pistilliferi, nè alcun eventuale stame fertile nei fiori pistilliferi. Inoltre non ho trovato alcun granello di polline negli stami sterili che si trovano nei fiori pistilliferi. Del pari non ho veduto alcun granello di polline su gli stimmi, nè traccia di tubetti pollinici lungo il tessuto conduttore.

Nell'unica loggia (1) dell'ovario si trova, inserito un po' al disotto dello apice di essa, un solo ovulo che la occupa completamente (fig. 1, ingrand. 70);

(1) S'intende naturalmente parlare della loggia formata dalla foglia carpellare fertile, giacchè le altre due sono abortite. Però, a testimonianza dell'esistenza delle altre due foglie carpellari sterili, restano due stili, terminanti in due stimmi capitati, e i loro relativi tessuti conduttori, i quali terminano nello spessore della parete ovarica proprio al margine della loggia fertile. Lo stimma, lo stilo ed il tessuto conduttore appartenenti alle foglie carpellari sterili, sono ugualmente sviluppati e conformati come quelli appartenenti alla foglia carpellare fertile. Inoltre è da notarsi che lo stilo ed il tessuto conduttore di ogni foglia carpellare non hanno alcun rapporto con quelli delle altre.

esso è pendente-trasversale, anfitropo e fornito di due tegumenti (non di uno solo, come ritiene lo Scalia) (1). La costituzione del sacco embrionale è normale; però, mancando la fecondazione, esso va a male qualche tempo dopo la fioritura, mentre l'ovulo si accresce alquanto per arrestarsi poi definitivamente nel suo sviluppo. La parete ovarica invece, analogamente a quel che avviene quando si ha fecondazione, si accresce e si trasforma in pericarpio.

Se si fa il confronto tra questi frutti partenocarpici e quelli fertili (gentilmente inviatimi da Roma dal prof. Pirotta) si trova che il pericarpio è

Fig. 1.

ugualmente costituito e sviluppato sì negli uni che negli altri. Esso risulta formato di un epicarpio roseo, papiraceo, friabile, di un mesocarpio fornito di canali resiniferi, e di un endocarpio osseo. Quest'ultimo ha origine dalla epidermide interna dell'ovario, la quale si comincia a dividere tangenzialmente fin da quando il fiore è ancora in boccio, e precisamente durante le divisioni del nucleo primario del sacco embrionale, quindi ancora prima che il sacco embrionale siasi definitivamente costituito. A maturità ricorda per la sua costituzione l'endocarpio dell'*Euroschinus falcatus* (2), risultando formato da tre serie di cellule, allungate radialmente e con le pareti molto

(1) Scalia G., *Sulla struttura del seme di alcune Anacardiacee e Coriariacee.* Dalla Relazione del Direttore dell'Istituto « Valdisavoia » per gli anni 1906-1907-1908 (Catania, 1909) pag. 12 e 15.

(2) Herzog Th., *Anatomische Studien über die Früchte der Anacardiaceen-Gattungen Mauria und Euroschinus.* Beih. z. Botan Centrbl. Bd. XXVI. Abt. I. Heft 1 (1910), pag. 157.

fortemente ispessite (fig. 2, ingrand. 115). Di queste tre serie di cellule, la più interna è la più fortemente sviluppata, tanto che essa supera, e di molto, in spessore, le due altre serie sovrastanti prese insieme. La serie mediana è quella meno sviluppata. Inoltre è da notarsi che, mentre la serie interna e quella mediana conservano presso a poco sempre lo stesso sviluppo, quella esterna invece varia a seconda dei punti: è meno sviluppata, fino a ridursi allo spessore della serie mediana, in corrispondenza dei canali del mesocarpio; è più sviluppata invece tra un canale e l'altro.

L'unica differenza tra i frutti fertili e quelli partenocarpici sta in questo: che nei frutti fertili la cavità delimitata dall'endocarpio è occupata dal seme, mentre in quelli partenocarpici la cavità delimitata dall'endocarpio esiste

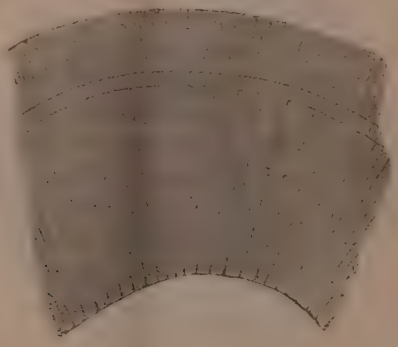


Fig. 2.

ugualmente, ma è vuota, e soltanto all'apice di essa si trovano ancora i resti dell'ovulo non fecondato.

Lo *Schinus Molle* L. è dunque un'altra pianta *partenocarpica.*

La partenocarpia, che fu dapprima osservata nelle piante da frutta, non è più, possiamo dire, un caso raro, giacchè va sempre aumentando il numero delle piante nelle quali si riscontra questo fenomeno. In ogni modo, lo studio della partenocarpia è sempre, in tutti i casi, interessante dal punto di vista scientifico, rappresentandoci essa il fatto anormale della maturazione del frutto (1) senza l'impulso della fecondazione e persino senza quello della impollinazione. È poi anche interessante perchè la partenocarpia è uno di quei fenomeni che possono trovare applicazione anche dal punto di vista della utilità pratica.

Ebbi già occasione di far rilevare, a proposito delle piante da frutta, che quando noi sapremo quali piante dioiche, gino-dioiche o poligamo-trioiche

(1) S'intende qui parlare non solo dei frutti nel senso botanico, cioè di quelli che hanno origine esclusivamente dall'ovario, ma dei frutti nel senso pomologico, quindi anche dei falsi frutti.

sono partenocarpiche, noi potremo coltivare soltanto gli esemplari pistilliferi con guadagno in economia ed in qualità del prodotto (1).

Il fatto che la partenocarpia, come è appunto il caso dello *Schinus Molle* L., si presenta anche in piante non da frutta, ci fa pensare che si potrebbe trar profitto da questo fenomeno, non solo nella coltivazione delle piante da frutta, ma in generale di quelle piante il cui frutto trova applicazione nella medicina, nell'industria ecc. Non si possono, infatti, disconoscere i vantaggi che deriverebbero dal potere avere frutti senza bisogno della fecondazione, quando soltanto si pensi quante cause possono, specialmente nella coltivazione di piante esotiche, ostacolare l'impollinazione (mancanza di pronubi, condizioni climatiche contrarie ecc.). E questo vantaggio non si avrebbe evidentemente soltanto per le piante a fiori diclini, ma anche per quelle a fiori monoclini.

Interessanti dunque, sia dal punto di vista scientifico che da quello pratico, le ricerche sulla partenocarpia; soltanto lo studio accurato di un gran numero di casi potrà forse condurci alla conoscenza delle condizioni nelle quali si determina questo fenomeno ed a stabilire dei criterî sicuri che ci permettano di trarre profitto nella cultura, nel modo più vantaggioso, dalla interessante prerogativa delle piante partenocarpiche.

Bacteriologia Agraria. — *Il movimento del capitale azoto nei terreni della Campagna Romana.* Nota di R. Perotti, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Osservazioni sulla biologia e patologia del fiore dell'olivo.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

Fra le cause più o meno probabili della grande sproporzione che si verifica costantemente fra l'abbondante fioritura e la relativamente scarsa fruttificazione dell'olivo, è stata anche discussa, sino dalla metà del XVIII secolo, la questione se in questa pianta non fosse necessaria una fecondazione incrociata, come avviene in molte altre fanerogame, nelle quali un'autoimpollinazione riesce infeconda. Le difficoltà esteriori che si possono frapporre a un regolare trasporto del polline potrebbero senza dubbio spiegare la sterilità di numerosissimi fiori. In questo stesso ordine di idee sta l'ipotesi di una necessaria cooperazione di pronubi (Api), senza i quali questa supposta stauro-

(1) Longo B., *La partenocarpia nel Diospyros virginiana L.* Rend. d. R. Accademia dei Lincei, Cl. d. sc. fis., mat. e nat., vol. XVIII, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 12° (1909), pag. 635.

gamia sarebbe resa più difficile [1]. Una simile questione è certo interessante dal lato botanico in generale, ma acquista un maggior interesse, data la grande importanza economica della fruttificazione dell'olivo. Sino dalla primavera del 1906 iniziai una prima serie di osservazioni sulla biologia fiorale di questa pianta, osservazioni che avevo in animo di pubblicare insieme con uno studio sullo sviluppo degli organi sessuali e sull'embriogenia; ma altre ricerche avendomene per ora impedito il compimento, ho creduto opportuno riassumere brevemente in questa Nota quanto ho potuto osservare sino ad ora sulla fioritura.

Come avviene in altri alberi da frutto (melo, p. es.) [2], non esiste nell'olivo una differenza strutturale fra gemme a legno e gemme fruttifere. Mentre nella vite l'asse dell'infiorescenza è già abbozzato nella gemma anche nell'inverno [3], nell'olivo il primo differenziamento avviene all'inizio della primavera, poco prima della fioritura. Le gemme fiorali non pertanto si riconoscono da quelle a legno per le loro dimensioni più piccole e per la forma più ottusa. In sezione longitudinale mediana, le seconde mostrano anche il cono vegetativo un po' più allungato ed acuto di quello delle prime. Tutte le varietà coltivate o selvatiche mostrano in maggiore o minore quantità delle infiorescenze terminali. Campbell [4] ritiene che queste sieno più frequenti nelle piante provenienti da seme che non nelle varietà coltivate le quali perderebbero gradatamente questo carattere con la moltiplicazione per via vegetativa. Se le ricerche su questo argomento saranno molto estese, io credo che tale ipotesi non sarà confermata.

Intanto posso citare come varietà con frequenti infiorescenze terminali la *Rosciola*, la *Coccona* e anche l'*Aurina*, piante niente affatto rustiche, ben lontane dal tipo dell'olivastro nato da seme. In tali ricerche, quando non sieno effettuate da botanici, occorrerà fare attenzione alle molte infiorescenze che solo apparentemente sono terminali, giacchè esse hanno preso la posizione della gemma apicale abortita. La stessa fotografia riportata dal Campbell riproduce una di queste infiorescenze simpodiali. La traccia dell'origine simpodiale di quelle, che sono terminali solo apparentemente, è rappresentata dalla cicatrice lasciata dalla gemma apicale fogliare abortita e che si trova a un'ascella della infiorescenza stessa.

Le infiorescenze terminali mostrano lo stesso grado di allegamento dei fiori di quello presentato dalle infiorescenze ascellari. In molte di queste infiorescenze nell'olivastro ho riscontrato l'aborto del polline.

Di alterazioni teratologiche del fiore ho notato più frequentemente uno sdoppiamento di un petalo; il petalo soprannumerario resta sempre piccolo.

(1) Goff E. S., Americ. Gard. Michigam Stat. Bull.
(2) Giglioli I. *Malessere agr. ed alim. in Italia*, pag. 700.
(3) Martelli U., Bull. Soc. Bot. Ital.- 1891, pag. 52,
(4) Nuovo Giornale Bot. Ital., XIV, 1907.

Più raramente in concomitanza a questa anomalìa ho trovato tre stami, il terzo opposto al quinto petalo.

Casi di trasformazione petaloidea degli stami e del gineceo (1) non mi è stato mai di osservare.

L'ovario procede nel suo sviluppo un po' più lentamente delle antère. Il sacco embrionale non è ancora maturo per la fecondazione quando già i granelli pollinici sono completamente formati e atti alla germinazione. Malgrado ciò, non può dirsi che il fiore dell'olivo sia nettamente proterandro.

L'ovario e gli ovuli continuano ad accrescersi dall'antesi alla fine del periodo dell'impollinazione, anche indipendentemente da questa. Il periodo della fioritura in un intero oliveto, dove si trovano varietà più o meno precoci, dura 20 e anche 30 giorni (2). Per una stessa varietà, tale periodo oscilla fra i 10 e i 15 giorni. Spesso la fioritura è più precoce e più abbondante nei rami bassi e pendenti, ma l'allegamento è più rapido e più sicuro nei rami alti. Un singolo rametto ha un periodo di fioritura di 6 o 7 giorni. Si aprono prima i fiori dell'estremità; sulle singole infiorescenze sono invece i basali i più precoci. L'apertura del fiore avviene per lo più di notte, giacchè l'aria umida è quella che aumenta la turgescenza delle antere, ricche di sostanze zuccherine, e agisce direttamente anche sui petali determinandone l'estroflessione col distendere l'epitelio della pagina superiore. L'apertura della corolla però è dovuta in parte soltanto alle proprietà igroscopiche dei tessuti dei petali, giacchè questi col secco non tornano a chiudersi, ma s'introflettono leggermente e i fiori, mantenuti in aria secca si aprono egualmente, per quanto molto più tardi. La corolla cade al terzo e quarto giorno dall'antesi.

Il distacco dei tessuti al punto d'inserzione sul talamo, avviene per un processo di istolisi per cui si formano vaste lacune lisigeniche che permettono al vento di distaccare con grande facilità la corolla. La vecchia credenza che la corolla persista più a lungo sui fiori fecondi, è errata, ed è nata dal fatto della precoce caduta dell'intero fiore per cause accidentali o patologiche (3), Le papille stimmatiche poco dopo l'antesi secernono una sostanza mucilagginosa, elaborata a spese del plasma delle cellule terminali claviformi, rigonfiabile a dismisura nell'acqua, ma insolubile in quest'ultima anche a caldo. Coi preparati iodici si colora in giallo. Lo stimma non contiene quantità apprezzabili di zuccheri riduttori, nè per quanto mi risulta, di mannite. Sottoponendo a una lieve pressione le cellule stimmatiche, la

(1) Tavanti, nel suo trattato sull'olivo, accenna a fiori doppi.

(2) A Lecce, il periodo della fioritura va dal 20 maggio a quasi tutto giugno.

(3) Il vedere sul terreno dell'oliveto, durante la fioritura, le corolle *forate* o *piene* al centro (con l'ovario), era giudicato da Amoureux e Tavanti come un pronostico di abbondante o scarso raccolto. Oltre alla caduta dell'intero fiore, altre cause di sterilità esistono, la conoscenza delle quali non permette più oggi di attribuire molta importanza alla caduta di *corolle piene*, che si verifica sempre in minima proporzione.

sostanza mucillaginosa fuoriesce dalla parte apicale della parete cellulare attraverso una piccola apertura che si forma nel punto meno ispessito. La secrezione spontanea di questa sostanza deve avvenire per l'azione indiretta dell'umidità dell'aria che ne provoca il rigonfiamento. Il polline germina rapidamente se posto su questa mucillaggine, e il tubo pollinico vi si sviluppa meglio che nelle soluzioni zuccherine. La permanenza dei fiori aperti in un'atmosfera satura di umidità, non porta alcun danno sensibile agli organi sessuali; ma il contatto diretto dell'acqua sulla papille stimmatiche determina la necrosi e l'imbrunimento di queste ultime.

Nel maggio del 1908, con un pennelino bagnai con acqua di pioggia gli stimmi di 36 fiori aperti da poche ore e normalmente costituiti. Lasciati esposti all'aria e al sole dalle 10,30 alle 14,30, attaccati ai loro rami, mostravano le cellule claviformi mucipare tutte morte. Già dopo 3 o 4 ore di contatto con l'acqua il citoplasma di queste era completamente plasmolizzato e ingiallito. Questo fatto, che descriverò più dettagliatamente nel lavoro in esteso, spiega l'azione dannosa della nebbia e della pioggia sui fiori da poco aperti e nei quali ancora non sia avvenuta l'impollinazione.

Le antère, come è noto, sono biloculari; ciascuna loggia è divisa in due sacchetti pollinici. Il connettivo si prolunga sino all'apice delle due loggie; il filamento, sùbito al disotto dell'inserzione di queste, presenta una speciale articolazione, che mi riservo di descrivere, per cui, all'antesi, avviene un divaricamento delle antère: cioè il connettivo con le due loggie si piega sul filamento descrivendo un angolo di 100-120° verso l'esterno. La deiscenza è longitudinale e verso l'esterno del fiore. Dopo alcune ore dall'apertura della corolla, tutto l'asse longitudinale di ciascuna loggia subisce un incurvamento a concavità verso l'interno del fiore, in modo che l'estremità inferiore della loggia viene a esser portata verso e sopra lo stigma. Il polline quindi vi cade direttamente e vi germina normalmente. L'autoimpollinazione, quindi, nell'olivo, non solo non è impedita da nessuna particolare disposizione, ma avviene costantemente.

In generale è il disseccamento che determina la torsione del filamento e delle pareti delle loggie, ma anche con l'umidità, tanto i fiori che le antere si aprono egualmente, però non si verificano allora gl'incurvamenti delle loggie. Esperienze appositamente eseguite hanno dimostrato che l'apertura dei fiori è oltremodo accelerata nell'aria umida in confronto a quanto avviene in un ambiente secco, e ciò è dovuto soprattutto al rigonfiarsi delle antère che contengono una grande quantità di sostanze zuccherine (1). Premendo fra le dita un fiore prossimo ad aprirsi, dalla sommità fuoriesce una goccia di liquido

(1) Panchet L., *Influence du pouvoir osmotique des sucres sur la déhiscence des anthères* Paris. 1907; Burck W., *De l'influence des nectaires et des autres tissus contenants du sucre, sur la déhiscence des anthères* (Rev. gen. bot., XIX, 1907).

limpido che è una soluzione assai concentrata di mannite e di uno zucchero riduttore.

Il profumo che emana dalle piante di olivo nel momento della completa fioritura, e che è assai pronunziato nelle Puglie e nelle Calabrie, è dovuto a un olio essenziale, simile a quello dell'*Olea fragrans*, elaborato nelle antère.

Il fiore dell'olivo è sprovvisto di nettarii speciali; la funzione di allettamento e di richiamo per gl'insetti, per quanto si tratti di pianta eminentemente anemofila, è affidata esclusivamente agli stami, che offrono un ricercato nutrimento a diversi insetti. Nel Leccese costantemente ho raccolto sui fiori d'olivo il *Lasiophthicus pirastri* L., e l'*Eristalis tenax* L., appartenenti alla famiglia dei Sirfidi (Ditteri) e comuni visitatori dei fiori più diversi. È da notare però che Alquati (1) raccolse, pure, dei sirfidi sui fiori di olivo della Liguria.

Raramente ho trovato api o vespi. Le api, anche se gli alveari si trovano in prossimità degli oliveti, preferiscono i fiori di altre piante. I ditteri suddetti presentano sempre il labello della proboscide carico di polline, e rappresentano quindi un non trascurabile mezzo di trasporto dell'elemento maschile.

I granelli di polline che io ho esaminato, contenevano costantemente dell'amido. L'esina, reticolata, presenta tre pori di germinazione a forma di fessure fusiformi, longitudinali. La germinazione avviene dopo 1 ora e $^1/_2$ nella soluzione di saccarosio o di glucosio al 4-5 %, dopo 4 ore in una soluzione di mannite al 4 %, dopo 3 ore in una soluzione più diluita (1 %) di saccarosio o glucosio. Nell'acqua distillata o di conduttura, la germinazione avviene dopo 24 ore. Nelle soluzioni troppo diluite il tubo pollinico scoppia alla sua estremità. La germinazione è accelerata dai substrati molto concentrati, semiliquidi, gelatinosi, sulla superficie libera di questi. Non avviene nell'aria umida: però, quando il granello di polline sia circondato da un velo liquido, massime se di soluzione zuccherina, il tubo pollinico si sviluppa. Ciò probabilmente può verificarsi anche in natura nelle mattinate nebbiose, provocando una germinazione anticipata fuori dello stimma. Il tubo pollinico, sui mezzi favorevoli al suo accrescimento si allunga 25 μ in media in un'ora; raggiunti i 100 μ circa, si disorganizza e muore.

I granelli di polline di una stessa loggia non si trovano tutti a uno stesso grado di maturazione: alcuni germinano dopo un'ora, altri dopo 7-10 ore. Le basse temperature (sino a 12° C. sotto 0) non distruggono il potere germinativo, che nelle antère è conservato dal polline sino al 4° e 5° giorno (2). Anche se conservato, *in vitro*, al riparo della luce e dell'umidità, esso perde

(1) *Studî anatomici e morfologici sull'olivo* (Atti Soc. Ligust. Sc. nat. XVIII, 1906).

(2) Secondo Alquati sino al 9° giorno.

la germinabilità dopo 3 giorni dall'apertura delle antère. La luce solare diretta e agente in modo continuo, lo dissecca rapidamente.

Nel 1908 e 1909, ho eseguito numerosissime esperienze sul potere fecondativo del polline nell'autoimpollinazione, nell'impollinazione incrociata tra fiori dello stesso ramo (quelli delle infiorescenze terminali ed ascellari), tra fiori appartenenti a piante diverse, della stessa varietà o di varietà differente. Speciali esperienze vennero eseguite sul potere fecondativo del polline dell'olivastro e della varietà detta « olivo maschio » di Venafro (1). Tutte queste esperienze dimostrarono che l'autogamia non solo è possibile nell'olivo, ma è frequentissima, che il polline dei fiori, sia d'infiorescenze terminali o ascellari, sia di varietà rustiche o gentili, ha uno stesso valore fecondativo. Anzi l'aborto dei granelli di polline si trova più spesso nei fiori dell'olivastro, che ha anche una fioritura piu tardiva, almeno nel Leccese. La germinazione del polline di olivo *maschio* avviene nello stesso tempo e nelle stesse condizioni presentate dal polline di varietà gentili. L'impollinazione eseguita con fiori dell'olivo *maschio* ha dato una percentuale di allegamento eguale a quella ottenuta con polline di qualsiasi altra varietà. Se s'impedisce l'impollinazione lutando lo stimma con un liquido apposito (2), l'ovario seguita a ingrossare ancora per diversi giorni sin quasi a ricuoprire la cavità del calice (nei fiori i quali avrebbero dato frutto). In rari casi ho ottenuto la formazione dell'oliva lutando lo stimma. Questo resultato eccezionale non mi autorizza ancora a dichiarare la possibilità di una partenocarpia nell'olivo. Si tratterebbe in ogni caso di una vera partenogenesi o di un apogamia, perchè ho trovato l'embrione perfettamente formato in queste drupe.

Esperienze eseguite nel maggio di quest'anno (1910) sopra più di 1000 fiori non mi hanno dato neppure un'oliva dagli ovarî non impollinati. Dalle ricerche sin qui eseguite mi resulta in modo non dubbio che dall'impollinazione all'inizio della formazione dell'endosperma e dell'embrione passano 8-10 giorni nelle piante vigorose, e anche 25 giorni nelle piante indebolite, in cattive condizioni di nutrizione. Questo spazio di tempo nei paesi meridionali è anche dipendente dal quantitativo in acqua del terreno; la eccessiva siccità tende a prolungare questo periodo critico per la formazione del frutto. L'impollinazione, anche se non seguìta subito dal processo fecondativo, promuove un rapido ingrossamento dell'ovario come avviene anche in molte altre piante (3). Sulle cause che possono impedire la fruttificazione parlerò in altra Nota.

(1) Ringrazio vivamente il cav. G. Cimorelli di Venafro, per il cortese aiuto concessomi in queste ricerche.

(2) Ho adoperato il liquido « Kernlos » di Ewert (*Die Parthenocarpie oder Jugfernfrüchtigkeit der Obstbäume*, Berlin, P. Parey, 1907, pag. 14). Anche la gelatina al bicromato di potassio (2 %) corrisponde bene allo scopo.

(3) Cfr. Howard A., *The influence of pollination on the developpment of the hop.* (Journ. Agr. Soc., vol. I, 19) 50; White, *The influence of pollination on the respiratory activity of the gynaeceum* (Ann. of Bot., XXI, 1907).

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

F. Millosevich. *Studi sulle rocce vulcaniche di Sardegna.* II. *Le rocce di Uri, Olmedo, Ittiri, Putisigari, e delle regioni adiacenti.* Presentata dal Socio Struever.

M. Ferrari. *Le rocce eruttive raccolte nel supposto giacimento granitico di Groppo del Vescovo* (Appennino Parmense). Presentata Id.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Corrisp. Peratoner, relatore, a nome anche del Socio Paternò, legge una relazione sulla Memoria del dott. G. Gusmano: *Sopra un nuovo tipo d'idrossilammine-ossime,* proponendone la inserzione nei volumi accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il triste annuncio della morte del Socio nazionale sen. prof. Angelo Mosso, mancato ai vivi il 24 novembre 1910; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Fisiologia, quale Corrispondente dal 1° maggio 1879, e quale Socio nazionale dal 16 agosto 1882. Il Presidente rileva come malgrado le non buone condizioni di salute del Socio di cui si lamenta la perdita, nulla facesse prevedere una sua fine tanto repentina. A nome dell'Accademia il Presidente inviò vivissime condoglianze alla famiglia dell'estinto, e il Socio sen. Enrico D'Ovidio, insieme agli Accademici residenti in Torino, rappresentò l'Accademia ai funerali del compianto Collega.

Il Socio Dalla Vedova legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Teobaldo Fischer:

Il dott. Teobaldo Fischer, mancato ai vivi improvvisamente, nella non grave età di 64 anni, in Marburgo d'Assia il 17 settembre u. s., era stato accolto fra i Soci stranieri della nostra Classe (Cat. I, Sez. IV) nell'agosto 1906.

Insegnava geografia nell'Università da 24 anni; apparteneva quindi alla vecchia schiera di rappresentanti della Geografia nelle Università tedesche, cioè a quel manipolo di studiosi cui è dovuta sostanzialmente la determinazione del moderno concetto scientifico e la conseguente modificazione nel con-

tenuto e nel metodo di questa disciplina. Poichè, come è noto, la Geografia fu accolta, in gran parte della Germania, relativamente tardi, più tardi che in Italia, ben oltre la metà del secolo XIX, nel novero delle materie di studio universitarie, con l'unica eccezione della Università di Berlino; ma qui i professori chiamavansi Carlo Ritter, che vi tenne i corsi ordinarî, ed Alessandro di Humboldt, che vi diede parecchie serie di frequentatissime conferenze, negli anni in cui i viaggi e le funzioni diplomatiche gliene lasciarono l'agio. E si può dire che il sapere e la fama di questi due capiscuola abbiano preparato il trionfo del nuovo insegnamento, cosicchè, dopo la loro morte, avvenuta nel 1859, si pensò non solo a ristabilirlo a Berlino, ma anche a fargli posto via via in molte altre Università.

Senonchè, le sedi vacanti non furono occupate così presto, perchè nel mondo degli studiosi mancava anche in Germania la tradizione di studî superiori in questa disciplina, mancava una preparazione sistematica ed uniforme ad una concezione scientifica della Geografia, che ancora non era abbastanza chiarita e diffusa. Soltanto dopo la morte di quei due grandi vi si accese assai viva la disputa sulla vera essenza e sui caratteri specifici di una geografia scientifica e corsero parecchi anni prima che i nuovi concetti fossero abbastanza nettamente delineati, e ciò che più importava, fossero consacrati praticamente nelle opere dei cultori della nuova scienza.

Così avvenne che i primi rappresentanti della nuova Geografia nelle Università tedesche, preparati originariamente ad altre scienze più o meno affini, passassero per via di complementi e adattamenti autodidattici nel nuovo campo speciale, ciò che del resto accadde, ma per ragioni in parte differenti, anche presso di noi dopo costituita l'unità d'Italia.

Queste cose era necessario ricordare per porre nella sua vera luce l'opera dell'uomo illustre di cui deploriamo la perdita. Perciocchè il dott. Teobaldo Fischer erasi dato dapprima agli studî storici, assolvendo per la Storia i corsi universitarî nell'anno 1868. Finita la carriera accademica egli, secondo il bel costume antico del suo paese, fece seguire ai *Lehrjahre* i *Wanderjahre*, viaggiando ampiamente l'Europa di Maestro e di Ponente ed assai più a lungo l'Europa meridionale ed altre contrade mediterranee.

Fu allora che, fattosi dallo studio del passato alla osservazione attenta ed acuta del presente, così vario nei varî paesi, ricorrendo all'aiuto delle varie scienze per la migliore intelligenza delle differenze naturali a cui andava affacciandosi, si accostò via via alle indagini geografiche, senza che però gli studî naturalistici, che egli dovette aggiungere alla sua preparazione iniziale, distruggessero mai gli effetti del suo tirocinio storico-letterario.

D'altra parte, le sue predilezioni, non meno che le esigenze della sua salute, piuttosto delicata, resero anche più tardi assai frequenti e talvolta abbastanza prolungate le sue permanenze nelle regioni poste intorno al Me-

diterraneo, dalla Palestina, lungo le coste africane, fino al Marocco: dal Portogallo, lungo le penisole sud-europee, a Costantinopoli; regioni in gran parte delle quali la scarsezza o mancanza di indagini scientifiche fondamentali e di altri studi preparatorî invitava alla osservazione e prometteva una ricca mèsse di risultati notevoli ad un osservatore di ingegno così fine e versatile e così largamente e metodicamente preparato. E si può credere che Teobaldo Fischer assai per tempo deve aver riconosciuto il complesso di queste ragioni ed essersi proposto un preciso programma di lavoro, al quale con zelo e costanza incrollabili rimase fedele per tutta la vita. Basti osservare che uno dei suoi primi lavori, che risale all'anno 1877, ha per titolo: *Contributo alla Geografia fisica delle contrade mediterranee ed in ispecie della Sicilia*, e che entro a quello stesso campo si muovono quasi senza eccezione i suoi numerosi scritti più o meno monografici posteriori.

Ogni volta che il suo ufficio universitario glielo consentiva, egli ritornava annualmente, e per oltre un trentennio, alle regioni che una volta per sempre si era prescelte, portando a beneficio delle nuove indagini una maturità e competenza sempre più rafforzate dagli studî indefessi e dalla accresciuta esperienza precedente. Ciò appunto fu rilevato molto giustamente da Ermanno Wagner, l'insigne geografo della Università di Gottinga, che ne tessè or ora un breve cenno necrologico (1); e la conseguenza fu che Teobaldo Fischer fu ben presto considerato, fra i geografi moderni di tutto il mondo, come il più autorevole e profondo conoscitore ed illustratore geografico delle regioni circummediterranee. Basta pensare, per esempio, all'ufficio di bibliografo e critico, che già da una ventina d'anni gli era stato affidato dalle *Petermanns Mitteilungen* e dal *Geographisches Jahrbuch* di Wagner per tutte le pubblicazioni che venissero in luce su regioni e questioni geografiche mediterranee, e che egli esercitò con diligenza, coscienza ed equanimità senza pari.

La sua carriera accademica procedette molto semplice. Otto anni dopo avere assolti gli studî universitarii egli si presentò candidato alla libera docenza in Geografia all'Università di Bonn e vi fu accolto in tale qualità nel 1876. Sicchè, osserva lo stesso Ermanno Wagner, Teobaldo Fischer fu, per così dire, il primo libero docente di Geografia nella Università germanica (2).

A titolo di confronto può osservarsi che in Italia la prima libera docenza di Geografia fu inaugurata nove anni prima, all'Università di Padova, cioè nel 1867.

Dopo tre anni di libera docenza il Fischer fu chiamato ad insegnare come ordinario all'Università di Kiel; e di qui accettò l'invito di occupare

(1) In *Petermanns Mitteil.*, Gotha, 1910, 2tes Halbb. 4. Heft, pag. 188.
(2) *Ibid.*

la stessa cattedra nel 1883 all'Università di Marburgo, dove rimase e dove la sua vita si spense.

Come scrittore, più che alla Geografia nel senso tolemaico della parola, egli portò contributi assai ragguardevoli a ciò che Tolomeo stesso chiama Corografia; non però secondo il significato letterale antico di questa parola, ma secondo il concetto moderno; per il quale i Tedeschi, di fronte alla versione del nome antico *Landesbeschreibung* crearono il nome moderno di *Landeskunde*, come noi del resto, di fronte al nome di *Corografia* abbiamo introdotto l'uso del nome *Corologia*.

Ponendo a fondamento i materiali di osservazione, scarsi o malsicuri per certe contrade mediterranee, ch'egli, nel lungo ripetersi delle sue visite, andava racimolando diligentemente, controllado direttamente sui luoghi e completando colla coscienza di scienziato, coll'occhio pratico di uomo di mondo, e colla genialità di letterato, venne formandosi della Corologia geografica un suo concetto più complesso e più alto, che egli più volte si fermò a discutere e che si studiò d'incarnare praticamente in parecchi suoi saggi.

Così nel 1879 pubblicò un suo studio sul clima delle contrade mediterranee (1), nel 1881 la sua apprezzatissima monografia sulla Palma dattilifera, il cui carattere corologico apparisce già dal titolo: *La Palma dattilifera, sua distribuzione geografica e sua importanza nella storia della civiltà* (2).

Secondo gli stessi criterî, studiò le regioni delle coste africane nelle loro relazioni e nella loro importanza per l'Europa, e molto più tardi stampò la sua monografia, corologica anche questo, sull'Olivo (3).

Ma già nel 1892 era uscito il suo lavoro più esteso, cioè la Corologia delle tre penisole meridionali d'Europa (4).

Una di quelle tre monografie, cioè il saggio sulla Penisola italiana, fu, com'è noto, voltata in italiano da traduttori competentissimi, Novarese, Pasanisi e Rodizza, sotto l'immediata sorveglianza dell'Autore, cui la nostra lingua era molto familiare, con significanti correzioni ed aggiunte (5). Ed è caratteristico che nel 1897, cioè un anno prima della edizione italiana, e cinque anni dopo l'edizione tedesca, il Fischer abbia ancora sentito il bisogno di spiegare quali fossero i fondamenti più importanti di una corografia scientifica italiana, quasi per chiarire ai suoi connazionali gl' intenti metodologici, la consistenza e le innovazioni dell'edizione italiana (6). Parlandone

(1) In *Petermanns Mitt.*, Gotha. *Ergzhft.* 1879.

(2) V. *Peterm. Mitt.* 1881, *Ergzhft.* 64.

(3) In *Deutsche Revue*, ed in *Peterm. Mitt. Ergzhft* 1904.

(4) Questo lavoro fa parte della grande opera di Corologia d'Europa, pubblicata dal Kirchhoff: *Länderkunde des Erdteils Europa*, Vienna e Praga, 1887-92, vol. IV, pagg. X-784.

(5) Torino, Unione Tip., 1898-1902.

(6) In *Geogr. Zeitschr.* 1897, pagg. 326-333.

con me qui in Roma, egli mi ripeteva che questa traduzione, o piuttosto questa nuova opera gli era assai cara fra tutte, e gli era riuscita assai più agevole e più grata delle altre due monografie consorelle, perchè, insisteva a dire, per l'Italia i materiali preparatorî e la pronta e intelligente cooperazione degli studiosi italiani lo avevano sovvenuto infinitamente meglio che non gli fosse avvenuto per le altre due penisole.

Senonchè questa Corologia delle tre penisole non segnava già il compimento del suo programma iniziale di lavoro. Anche dopo uscita l'edizione tedesca, continuarono le sue indagini sui luoghi, come pure le relazioni che ne diede senza tregua al mondo dei colleghi e delle persone colte. Così ad esempio, per ricordarne qualche prova, nel 1894 pubblicò un saggio di una orografia scientifica della Penisola iberica (1), nel 1896 un saggio corologico sulla Palestina (2), nel 1897 alcune ricerche sulla storia della formazione della penisola appenninica (3), nel 1898 studî sull'anfiteatro morenico del Lago di Garda (4), nel 1899 sul paese e popolo della Corsica (5), nel 1900 contributi alla climatologia del Marocco (6), e lo scritto più ampio in cui dà parte dei risultati scientifici di un altro suo importante viaggio nei monti marocchini dell'Atlante anteriore; e così via di seguito (7).

E quando la nostra Accademia lo accolse fra i suoi Socî stranieri, egli volle dimostrarle la sua intima riconoscenza recandosi personalmente da Marburgo a Roma a comunicarle alcune sue recenti osservazioni morfologiche sulle coste dei paesi dell'Atlante (8).

Noi del resto dobbiamo essergli grati anche per l'affezione da lui sempre dimostrata alle cose nostre, come quando, fresco ancora dei suoi studî storici, prima ancora della sua chiamata all'Università di Marburgo, approfittando delle preziose raccolte da noi esposte a Venezia nella Mostra Geografica Internazionale del 1881, aveva compilato e pubblicato in quella stessa città un Catalogo di Mappamondi e Carte Nautiche dal secolo XIII al XVI scelte negli archivî, biblioteche e musei d'Italia, ripubblicato poi, con più larghi commenti, in una edizione tedesca del 1886 (9).

Non parlo di altri suoi scritti geografici e corologici minori, nè dei parecchi d'indole politico-sociale, ai quali ultimi fu occasione la sua notorietà non solo come competente in cose dei paesi mediterranei, ma anche come

(1) In *Peterm. Mit.*, Gotha, 1894.
(2) In *Geogr. Zeitschr.*, Lipsia, 1899.
(3) In *Peterm. Mitt.*, Gotha, 1897.
(4) *Ibid.* 1898, ed in Rivista Geogr. Ital., Firenze, 1898.
(5) In *Deutsche Rundschau*, 1899.
(6) In *Zeitschrift der Ges. f. Erdk.*, Berlin, 1900.
(7) In *Peterm. Mitt. Ergzhft.*, Gotha, 1900.
(8) Nella seduta del 7 aprile 1907: *Fenomeni di erosione sulle coste dei paesi dell'Atlante.*
(9) *Sammlung mittelalterlicher Welt- und Seekarten* etc. Venezia, Ongania, 1886.

scrittore facile ed elegante; onde a lui si volgevano le riviste ed i giornali più accreditati della sua nazione (1).

E tutto questo lavoro ingente, molteplice, ch'io ho appena accennato, compiuto alternatamente o viaggiando o nel suo studio, non tolse al Fischer di consacrare un'opera intensa e feconda alla sua missione d'insegnante. I suoi biografi tedeschi ed i suoi numerosi discepoli ne parlano con calda ammirazione e rimpianto (2). E fa maraviglia che a tutto ciò abbia potuto bastare l'opera di un uomo, la cui salute era sempre stata tutt'altro che robusta, e peggiore erasi fatta negli anni più tardi. Una delle ultime lettere scrittemi da Marburgo, dalla sua villa, che egli aveva battezzata « Villa Palermo » e dove coltivava con cura amorosa alcune piante della flora subtropicale, parla, purtroppo, delle sue gravi sofferenze e del suo proposito fiducioso, come sempre, di cercar ristoro in un prossimo sverno in Sicilia, o « possibilmente nell'oasi di Gafsa, dov'era stato già nel 1886 . . »: ma si diffonde anche a descrivere, non certo con rammarico, il gran lavoro procuratogli dalla cattedra, intorno alla quale si addensava negli ultimi tempi più di un centinaio di scolari, dei quali, egli soggiungeva, gli era pur necessario di occuparsi individualmente.

Era la tempra adamantina dell'uomo, non curante di sè, austeramente compreso del suo dovere, di tutto il suo dovere. Per tal modo alla scuola ed alla scienza fu anticipato forse questo irreparabile lutto; certamente però rimase alla scuola ed alla vita un esempio luminoso, e rimasero alla scienza molti additamenti di metodo e molti contributi preziosi.

Il Segretario prof. E. Millosevich legge la seguente commemorazione del Socio straniero Sir William Huggins:

Pochi uomini di scienza ebbero la fortuna che toccò a Guglielmo Huggins di associare il nome suo ad una scienza nascente cooperando nelle prime basi di essa, seguendo il suo sviluppo e, nel tardeggiare della vita, potendo ammirare l'incedere maestoso di quella, così da dettare sintesi di carattere intensivo, egli che ne era stato pioniere.

(1) V. *Tunesien als Französ. Colonie*, in *Deutsche Rundsch.*, Vienna 1888; *Fünfzehn Jahre Franz. Kolonialpol. in Tunesien*, in *Preuss. Jahrb.*, Berlin 1898. In una lettera inviatami in dicembre 1909, mi parla di un suo recente scritto sull'*Irredentismo in Italia*, chiestogli e pubblicato dalla *Zeitschrift für Politik*, diretta dal prof. Schmidt di Friburgo. « Dopo molte riflessioni — egli scrive testualmente — mi sono arreso a queste preghiere — dello Schmidt — nell'idea che è mio dovere, da amico dell'Italia, di spiegare agli amici della Germania e della Triplice in Italia, quanto danno l'irredentismo ha arrecato all'Italia stessa e alle simpatie per essa, una volta così grandi in Germania . . . ». Era assai vivo allora il rumore sollevato su per i giornali per la così detta questione del Gardasee.

(2) Vedi, oltre lo scritto citato di H. Wagner, quello di E. Oppermann nella *Zeitschrift fur Schulgeographie*, Wien, Hölder 1910, fasc. II, pag. 33.

Non fu tuttavia soltanto fortuna, ma rara intuizione la sua; perocchè dello spettroscopio e poi della lastra fotografica alle indagini della fisica dell'universo intese prestissimo l'immensa portata e, come Giovanni Battista Donati ed Angelo Secchi, sollecitamente s'accinse all'osservazione, cogliendo primizie nell'uso degli strumenti preziosissimi, a quella guisa che Galileo, dirigendo fra i primissimi il cannocchiale al cielo, vide ciò che l'occhio umano disarmato giammai aveva veduto.

Ebbe dalla natura il nostro Socio straniero una larga mentalità e il gusto delle cose belle; non fu un semplice tecnico per quanto eccelso; le lingue classiche e le moderne, le scienze naturali, la fisiologia degli animali e delle piante, la chimica, l'elettricità, le matematiche e l'astronomia attrassero la mente sua in giovane età; l'astronomia prevalse come studio di elezione verso il suo trentesimo anno, che nel 1856 nelle estrema vicinanze di Londra, a Tulse Hill, eresse il suo osservatorio astronomico; era egli proprio di Londra, dove era nato il 7 febbraio 1824 e vi morì il 12 maggio 1910.

L'osservatorio suo nel 1856 a Tulse Hill pareva, per la distanza dal cuore di Londra, al coperto dai tumulti, dai fremiti e dal fumo; ma l'attività umana ben presto raggiunse la sognata solitudine, ed allora Guglielmo Huggins cinse d'una muraglia il suo possesso; credette d'essersi isolato dal mondo, ma in verità del mondo era divenuto prigioniero nolente.

Le scoperte fondamentali di Kirchhoff crearono verso il 1859 la spettroscopia celeste nelle prime grandi linee generali, si direbbe la spettroscopia di carattere estensivo. Ad essa con tutta l'anima, coll'entusiasmo di chi ha trovato il proprio orientamento, si consacrò il nostro illustre Socio.

Egli principiò gli studî spettroscopici in compagnia del chimico prof. W. A. Miller esaminando, intorno al 1864, gli spettri di alcune stelle lucenti e identificando nelle righe la loro chimica costituzione. Nove o dieci elementi terrestri accertò egli in Betelgeuse e in Aldebaran, altri ne sospettò. Diretto lo spettroscopio ad una nebula planetaria nel Dragone vi scorse per primo tre righe lucenti. Questa scoperta fu fondamentale, poichè tolse di mezzo per sempre la questione che soltanto per impotenza ottica alcune nebule non potessero decomporsi in stelle, netta rimanendo la differenza fisica fra ammassi stellari e nebulose, benchè oggidì si sappia che nell'universo lo spettroscopio rivela ammassi stellari in campo nebuloso, nebule propriamente dette e semplici conglomerati di stelle.

Nel mondo scientifico le prime scoperte di Huggins menarono, come era ben naturale, grande rumore. Egli apparve il continuatore di Guglielmo Herschel, armato d'uno strumento mirabile che lo scopritore di Urano o meglio il sondatore dei cieli non possedeva.

Alla Memoria di lui e di Miller col titolo *On the spectra of some of the fixed stars and nebulae* (1864-68) la Società Reale Astronomica assegnò la medaglia d'oro l'8 febbraio 1867.

Devesi ad Huggins la prima applicazione del principio di Doppler-Fizeau per misurare le velocità lineari dei corpi celesti nella direzione della visuale; certamente i risultati dei primi tempi diedero discordanze tali da far dubitare se il metodo potesse essere di profitto alla scienza; ma quando, circa venti anni dopo, Vogel applicò la fotografia al medesimo problema, le approssimazioni raggiunte nelle misure degli spostamenti delle righe mostrarono che il metodo geniale era di grande ausilio all'astro-fisica e anche alla dinamica astronomica.

Nè si creda che Huggins abbia fatto cooperare la fotografia in connessione collo spettroscopio assai tardi; tutt'altro, perchè anzi fino dal 1863, e per primo, ottenne uno spettrografo di Sirio; ma allora le lastre fotografiche erano allo stato d'infanzia, e soltanto molti anni dopo poterono essere assicurate alla scienza le fotografie degli spettri stellari, ed egli ebbe la grande fortuna di lavorare in questo magnifico campo da vero pioniere e poi, insieme con altri, in piena maturità di metodi e di scienza.

La prima applicazione dello spettroscopio allo studio delle comete fu fatta nel 1864 dal nostro Giovanni Battista Donati a Firenze; quattro anni più tardi Huggins segnalava le bande lucenti degli idrocarburi nello spettro d'una cometa, bande riscontrate da poi in un gran numero di comete sottoposte nella loro luce all'analisi spettrale.

La prima fotografia delle righe dell'idrogeno nella regione ultra-violetta dello spettro di sei stelle bianche devesi a Lui, ed avrebbe potuto fin d'allora applicare la fotografia alla determinazione delle velocità radiali, locchè più tardi, come si disse, fece il defunto Ermanno Carlo Vogel (1841-1907) con tanto successo.

Proprio quando erano iniziati gli studî spettro-stellari apparve in buon punto la stella Nuova nella Corona (1866).

Allorchè l'astro raggiunse il massimo suo splendore (seconda grandezza) Huggins sottopose all'esame spettrale la luce di esso, riscontrando quelle righe lucide dell'idrogeno tante cospicue nelle prominenze solari.

Allorchè C. Janssen e Norman Lockyer nel 1868 fecero la bella scoperta della osservazione delle prominenze solari extra eclisse totale di sole, il nostro Socio, modificando il metodo d'osservazione, per primo insegnò ad osservare spettroscopicamente la *forma* di una prominenza.

Quando Huggins, fino dal 1867, rivolse lo spettroscopio al disco di Marte accennò alla presenza del vapore acqueo nell'atmosfera del pianeta e più tardi riconfermò la scoperta.

Seri dubbi sorsero sulle conchiusioni di Lui, nè i dubbi erano infondati; tuttavia, in tempi recentissimi, Lowell a Flagstaff mise in evidenza la cosa.

Tentativi, certamente con mezzi impari, verso il 1870 fece Huggius in compagnia di Stone per misurare il calore emanato e ricevuto dalle stelle; i risultati da Lui ottenuti vennero contradetti venti anni dopo da Boys, che pur fece uso di un radiometro ben più sensibile della termopila adoperata

da Huggins; bisogna arrivare alle esperienze di Nichols usando il grande telescopio dell'Osservatorio di Yerkes per avere qualche saggio positivo esperimentando su Vega ed Arturo.

Coll'incedere della scienza si intensificano le ricerche spettrali e spettrofotografiche fatte da Huggins sulle stelle, sulle nebule e sulle comete; i suoi sforzi si rivolgono ai punti più delicati ed oscuri della fisica solare, d'onde un numero considerevole di Note apparse in un lunghissimo periodo di tempo specialmente nei periodici scientifici inglesi, nonchè le magnifiche sintesi dell'opera sua e della fida sua compagna e collaboratrice apparse in due volumi nel 1899 e nel 1909.

Una seconda volta, cioè il 13 febbraio 1885, la Reale Società Astronomica gli assegnava la medaglia d'oro per le sue ricerche sul moto delle stelle nel senso della visuale e sugli spettri fotografici delle stelle e delle comete.

A quest'epoca il nome di Guglielmo Huggins divenne mondiale; a renderlo tale vi concorsero prima i suoi insigni meriti e poi l'indole delle sue ricerche in una scienza nuova, i cui ultimi risultati hanno potere di eccitare la psiche di un gran numero di pensatori.

Le Società scientifiche, le Accademie e il mondo ufficiale Britannico andarono a gara ad onorare l'insigne pioniere fattosi col tempo insigne intensificatore.

Fu eletto nostro Socio straniero fino dal 26 luglio 1883, e per ricordare soltanto le onorificenze più insigni diremo che nel 1900 fu Presidente della R. Società di Londra, che diresse la Reale Società Astronomica, quella per il Progresso delle Scienze, ecc. Quando il defunto Sovrano d'Inghilterra, Edoardo VII, creò l'Ordine del Merito, Guglielmo Huggins fu uno fra i dodici che iniziarono la prima serie.

Un suo biografo, accennando alle doverose ricompense che il mondo scientifico volle tributare a Guglielmo Huggius, ricorda che nella sua villa potevasi ammirare una specie di Museo composto di diplomi e di medaglie offerti all'insigne spettroscopista.

Guglielmo Huggins fu un uomo felice per quanto si possa giudicare della felicità coi criteri comuni; giunse agli estremi confini della vita umana avendo gustato in multiforme guisa le gioie dello spirito, essendosi consacrato a studî genialissimi in un campo quasi vergine, avendo a lato una dolce compagna, un'irlandese, che fece sua nel 1875, la quale rallegrava il suo animo con squisito gusto artistico, e abbelliva le pareti della sontuosa sua villa di quadri ammirati, mentre poi lo assisteva nei lavori tecnici.

Upper Tulse Hill fu pellegrinaggio di tutti gli astronomi; là ammiravasi l'equatoriale a due cannocchiali e il riflettore di Cassegrain che avevano servito ad Huggins nelle sue mirabili ricerche, là un vecchio quasi nonagenario poteva narrare, con sublime compiacenza, l'evoluzioni di una scienza della quale egli era stato uno dei fondatori.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich segnala, tra i libri giunti in dono, la pubblicazione del Socio Bassani, avente per titolo: *Sui fossili e sull'età del deposito di Castro dei Volsci in provincia di Roma* (*Miocene superiore*); e l'opuscolo del prof. Gino Loria, intitolato: *Giovanni Schiaparelli quale storico dell'antica astronomia.*

Il Socio Dalla Vedova fa omaggio, a nome dell'autore dott. Roberto Almagià, dell'opera in due volumi: *Studi geografici sulle frane in Italia*, della quale rileva i pregi e dà estesa notizia.

Il Presidente Blaserna offre il volume: *Zur Physik Leonardo da Vincis*, sul quale richiama l'attenzione della Classe.

CORRISPONDENZA

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia di agricoltura, scienze e lettere di Verona; le Società Reali di Londra e di Vittoria; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; l'Accademia delle scienze di Lisbona; la Società delle scienze di Varsavia; la Società zoologica di Tokyo; la Società geologica ed il Museo di Sydney; la Biblioteca Bodleiana di Oxford; le Biblioteche della Università di Toronto e della Scuola politecnica di Zurigo; l'Osservatorio di Cambridge Mass.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 4 dicembre 1910.

Almagià G. — Studî geografici sulle frane in Italia. Vol. I, II. (Memorie della Società Geografica Italiana, vol. XIII, XIV, 1907-1910). Roma, 1907-10. 8°.

Arctowski H. — Studies on climate and Crops. I. Variations in the distribution of atmospheric pressure in North America (From the « Bulletin of the American geograph. Society », vol. XLII, 1910).

Arnould V. — Le Mode planétaire (Chapitre VI). Bruxelles, 1910. 8°.

Bassani F. — Sui fossili e sull'età del deposito di Castro dei Volsci in provincia di Roma. (Miocene superiore). (Estr. dal « Bollettino del R. Comitato geologico d'Italia », 1909). Roma, 1910. 8°.

Colomba L. — Sopra alcuni minerali dell'alta Valle di Aosta. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLV). Torino, 1910. 8°.

Loria G. — Giovanni Schiaparelli quale storico dell'antica astronomia. (Sonder abd. ans den « Bibliothoca Mathematica », Bd. X). Leipzig, 1910. 8°.

Mascart J. — Observations méridiennes de petites planètes à l'Observatoire de Paris. (Grand instrument méridien). Paris, 1910, f. v.

Werner O. — Zur Physik Leonardo da Vincis. Erlangen, 1910. 8°.

Wilde H. — I. On the Origin of Cometary Bodies and Saturn's Rings. (From the « Manchester Memoirs », vol. LV, no. 1). Manchester, 1910. 8°.

E. M.